

КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ю. В. Заика

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ
ОПЕРАТОРЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ
ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

ПЕТРОЗАВОДСК
2013

УДК 517.9+519.63

ББК 22.161.6

З-17



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 13-01-07003

Издание РФФИ не подлежит продаже

Заика Ю. В.

**З-17 Интегральные операторы прогнозирования
и идентификация моделей водородопроницаемости. —**
Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. — 505 с., ил. 124.

ISBN 978-5-9274-0581-7

В книге изложены методы решения задач прогнозирования фазового состояния нелинейных динамических систем, оценивания функционалов на решениях систем с запаздыванием и параметрической идентификации распределенных моделей водородопроницаемости конструкционных материалов с нелинейными динамическими граничными условиями. Представлены модели термодесорбционного дегидрирования в форме краевых задач со свободной границей фазового перехода. Методика прогнозирования и идентификации основана на применении интегральных операторов обработки входных данных и технике сопряженных задач.

Библиогр. 175 назв.

РЕЦЕНЗЕНТ

доктор физ.-мат. наук, профессор И. В. Олемской

ISBN 978-5-9274-0581-7

© Ю. В. Заика, 2013

© КарНЦ РАН, 2013

Оглавление

Предисловие	6
I Интегральные операторы прогнозирования	9
1. Прогнозирование в линейных системах	9
1.1. Восстановление фазового вектора	10
1.2. Двойственность наблюдения и управления	13
1.3. Стационарная задача	15
1.4. Оценивание в условиях неопределенности	20
2. Критерии наблюдаемости нелинейных систем	21
2.1. Постановка задачи	21
2.2. Сведения из комплексного анализа	24
2.3. Наблюдение по конечному числу проекций	27
2.4. Обобщения и замечания	32
3. Сопряженная задача управления	39
4. Аналитическое описание множества достижимости \mathcal{D}_T	45
4.1. Предположения и обозначения	45
4.2. Линейные управления в сопряженной системе	48
4.3. Нелинейные весовые функции наблюдения	51
4.4. Схемы аппроксимации и оценивания	55
4.5. Построение управлений в сопряженной системе	57
5. Операторы идеального наблюдения	65
5.1. Двойственное описание	65
5.2. Техника степенных рядов	68
6. Устойчивость операторов наблюдения	71
6.1. Локальное представление элементов \mathcal{D}_T	71
6.2. Устойчивость к вариациям весовых функций	76
6.3. Дискретные программы наблюдения	79
7. Стабилизация и операторы наблюдения	86
7.1. Линейная стабилизация по обратной связи	86
7.2. Нелинейная наблюдаемая стабилизация	91
II Оценки функционалов в системах с запаздыванием	95
1. Оценивание при неопределенности в начальных данных . . .	95
1.1. Постановка задачи	95
1.2. Представления функционалов	98

1.3.	Интервальные оценки функционала	102
1.4.	Оптимизация оценивания	106
2.	Оценивание с учетом возмущений	111
2.1.	Уточнение модели и постановка задачи	111
2.2.	Представления функционалов	113
2.3.	Интервальные оценки функционала	115
2.4.	Локально оптимальные операции наблюдения	122
2.5.	Метод малого параметра	129
III	Задачи с динамическими граничными условиями	135
1.	Модели водородопроницаемости	135
1.1.	Математическая модель переноса	136
1.2.	Методика экспериментов и модель измерений	148
2.	Исследование краевой задачи	151
2.1.	Разрешимость краевой задачи	151
2.2.	Свойства решений и метод проницаемости	169
3.	Классическое решение краевой задачи	174
3.1.	Интегро-дифференциальное уравнение	176
3.2.	Построение решения	178
4.	Колебания и сопряженные уравнения	185
5.	Разностная схема решения краевой задачи	190
6.	Дискретный спектр термодесорбции водорода	199
6.1.	Математическая модель термодесорбции	199
6.2.	Разностная аппроксимация краевой задачи	203
6.3.	Алгоритм и результаты моделирования	212
7.	Водородопроницаемость сквозь дефект защитного покрытия	220
7.1.	Диффузионная модель	221
7.2.	Разностная аппроксимация	222
7.3.	Численное моделирование	228
7.4.	Модель с объемной десорбцией	234
7.5.	Модель с поверхностной десорбцией	240
IV	Задачи со свободными границами	245
1.	Модели с подвижной границей и быстрой диффузией	246
1.1.	Десорбционный пик ТДС-спектра	248
1.2.	Модели с учетом ресорбции, захвата и сжатия	261
2.	Диффузионная краевая задача	277
2.1.	Основные предположения	277
2.2.	Объемная и поверхностная десорбция	279
2.3.	Построение разностных схем	287
3.	Обобщенная краевая задача ТДС-дегидрирования	296

3.1.	Модели с учетом сжатия и теплопоглощения	296
3.2.	Численное решение краевой задачи	310
3.3.	Модификация алгоритма	319
V	Параметрическая идентификация	331
1.	ТДС-идентификация водородопроницаемости	332
1.1.	Модель дегазации и сопряженное уравнение	332
1.2.	Идентификация без учета дефектов	336
1.3.	Вычислительные эксперименты	355
1.4.	Функции Грина и уравнения Риккати	369
2.	ТДС-идентификация для двухслойных мембран	377
2.1.	Объемная десорбция	377
2.2.	Поверхностная десорбция	385
3.	Идентификация методом проницаемости	391
3.1.	Анализ стационарной водородопроницаемости	391
3.2.	Сопряженное уравнение	396
3.3.	Метод проницаемости для ОД-модели	400
3.4.	Метод проницаемости для ПД-модели	408
4.	Численная реализация	419
5.	Проницаемость двухслойных материалов	437
6.	Метод концентрационных импульсов	449
6.1.	Линейная модель проницаемости	449
6.2.	Нелинейная модель с квадратичной десорбцией	453
6.3.	Модель с обратимым захватом	461
6.4.	Двухслойная водородопроницаемость	464
6.5.	Уточнения с учетом дефектов в слое	474
7.	Расчет химического равновесия	480
	Литература	493

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге рассматриваются нелинейные задачи прогнозирования фазового состояния, оценки функционалов в системах с запаздыванием и параметрической идентификации в распределенных динамических системах. Подобная формулировка характеризует общее направление исследований, «аббревиатура» требует расшифровки. Перейдем к краткому содержанию.

Глава I посвящена аналитической теории наблюдаемости нелинейных динамических систем, описываемых системами обыкновенных дифференциальных уравнений. В общепринятой механической терминологии требуется по доступной информации о фазовом векторе, известной на заданном отрезке времени, восстановить траекторию движения. Задача классическая и богата разнообразием результатов, которые условно можно сгруппировать в двух основных направлениях: критерии наблюдаемости и алгоритмы восстановления фазового вектора. Критерии наблюдаемости в основном получают с помощью дифференцирования выхода в силу уравнений движения, поскольку это приводит к анализу систем «явных» уравнений относительно фазового вектора. Но вычислительно некорректная операция дифференцирования неприемлема на этапе построения алгоритма восстановления динамики по зашумленным данным. В главе развивается подход на основе интегральных операторов обработки измерений. В линейной теории это приводит к известному принципу двойственности в теории наблюдения и управления. Н. Е. Кирин, основываясь на классических работах Н. Н. Красовского и В. И. Зубова, предложил обобщение этого подхода на нелинейный случай. Глава содержит элементы соответствующей аналитической теории. Теория асимптотических наблюдателей не затрагивается, период наблюдения фиксирован. Термин прогнозирование отражает требование восстановления фазового вектора с заданным опережением во времени после окончания наблюдения.

Вторая глава содержит методику оценки функционалов на решениях систем с запаздыванием в условиях неопределенности начальных данных и возмущений. Задача линейная, но фазовое пространство бесконечномерно. По результатам обработки известной информации о движении «независимыми» интегральными операторами для заданного функционала указывается отрезок, оценивающий его возможные значения. Решается задача оптимизации весовых функций в интегральных операторах наблюдения, чтобы прогнозируемый отрезок значений функционала имел как можно меньшую длину. Это частная задача. Общая теория наблюдения и управления в условиях неопределенности весьма обширна. Ориентиром могут послужить работы научных школ А. Б. Куржанского и Ю. С. Осипова.

Представленная часть книги посвящена некоторым общим математиче-

ским вопросам теории наблюдения, прогнозирования и оценивания в (полу)динамических системах. В последующей части книги акцент переносится на прикладные задачи. Речь пойдет о математических моделях водородного материаловедения и их параметрической идентификации с помощью интегральных операторов обработки измерений. Здесь меньше утверждений, формализуемых в форме теорем, больше информации физико-химического содержания. Изложение построено таким образом, чтобы материал мог быть прочитан не только специалистами в этой области.

Глава III содержит математическое обоснование краевой задачи водородопроницаемости конструкционных материалов с нелинейными динамическими граничными условиями, отражающими процессы на поверхности. Исследованиям поверхностных процессов уделяется возрастающее внимание в связи с востребованностью в приложениях. Тематика взаимодействия водорода и его изотопов с твердым телом — теоретическая основа перспектив водородной энергетики. Рассмотренные в главе модификации краевых задач ориентированы на широко используемые экспериментальные методы проницаемости, термодесорбции и концентрационных импульсов. Вследствие динамических граничных условий решение ведет себя как полудинамическая система (в подходящем гильбертовом пространстве). Помимо исследования разрешимости краевых задач представлены результаты численного моделирования водородопроницаемости.

В главе IV представлены модели дегидрирования (методом термодесорбции) порошка гидрида металла. Гидриды являются перспективными материалами для хранения и транспортировки водорода. Не требуются ни высокие давления, ни криогенные температуры, потенциал химических связей высок. В предположении быстрой диффузии получены модели в классе обыкновенных дифференциальных уравнений. Для обратных задач это позволяет сравнительно малыми вычислительными ресурсами оценивать параметры модели. Когда диффузия является одним из лимитирующих факторов, модели приобретают форму краевых задач. Основные трудности численного моделирования связаны с нелинейными динамическими граничными условиями и свободными границами фазовых переходов.

Заключительная глава V посвящена параметрической идентификации моделей водородопроницаемости по информации, предоставляемой методами проницаемости, термодесорбции и концентрационных импульсов. Трудности решения обратных задач математической физики хорошо известны. В отличие от общих алгоритмов, например, минимизации среднеквадратической невязки экспериментальных и модельных кривых градиентными методами, предложенная методика «экономит» на численном решении краевых задач при текущих приближениях параметров. Учет специфики

экспериментальных методов позволил свести основную вычислительную нагрузку к подсчету различных интегралов по времени. Информация обрабатывается интегральными операторами, что нацелено на определенную помехоустойчивость параметрической идентификации. Подходящим математическим аппаратом здесь является теория сопряженных задач математической физики, развиваемая научной школой Г. И. Марчука.

В общей терминологии рассмотрены модели (полу)динамических систем: обыкновенные дифференциальные уравнения, системы с запаздыванием и диффузионные краевые задачи с динамическими граничными условиями. По доступной информации требуется оценить фазовый вектор, значения функционалов, параметры модели (наблюдение-прогнозирование-оценивание-идентификация). Для этих задач в конкретных постановках, представленных в книге, развита техника интегральных операторов обработки входных данных. Исследования выполнены при поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения математических наук РАН и Российского фонда фундаментальных исследований.

В заключение автор хотел бы отдать дань памяти своему Учителю Н. Е. Кирину и научному консультанту В. И. Зубову, которые оказывали неизменную творческую поддержку. Постановкой задач и многочисленными обсуждениями проблем водородного материаловедения автор обязан И. Е. Габису. На этапах численной реализации автор сотрудничал с Е. П. Борматовой и аспирантами (а ныне коллегами) Е. К. Костиковой, В. В. Поповым, Н. И. Родченковой, И. А. Черновым. Результаты отражены в совместных публикациях, приведенных в списке литературы.

Глава I

Интегральные операторы прогнозирования нелинейных динамических систем

При реализации управления с полной обратной связью $u = u(t, x)$ требуется знание текущего фазового состояния $x(t)$ объекта. Однако часто не все координаты $x_i(t)$ доступны прямому измерению. Трудность измерения фазовой переменной может быть обусловлена отсутствием соответствующего измерительного устройства или большими помехами в каналах связи. Проблема наблюдения динамических систем состоит в восстановлении требуемых характеристик движения по ограниченной косвенной информации — предыстории изменения измеряемых величин на некотором отрезке времени. Это обратная задача динамики, и с учетом погрешностей измерений требуется разработка устойчивых алгоритмов восстановления. Механическую терминологию в дальнейшем используем по традиции. Подобные задачи возникают и в физике, химии, биологии, экономике.

В линейной постановке проблема наблюдаемости в различных модификациях подробно исследована. В нелинейной теории возникают принципиальные трудности и результаты носят в основном качественный характер. Впрочем, это характерно для общих теорий, поскольку нелинейность слишком многообразна. Успех — в выделении достаточно широких для приложений конкретных функциональных классов.

В динамических системах задачу обычно формулируют в терминах начальных данных. После их восстановления траектория движения определяется однозначно. Но чаще фазовый вектор нужен к текущему моменту окончания наблюдений или с некоторым запасом времени, необходимым для обработки информации. Так что термин прогнозирование не характеризует принципиально новую постановку задачи, а отражает «вычислительную направленность» решения.

1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ В ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ

Цель параграфа — кратко представить необходимые результаты линейной теории наблюдения в форме, которая позволит по аналогии перейти к нелинейному обобщению. Систематически линейная теория управления и наблюдения изложена в книгах [6, 30, 34, 38, 39, 46, 49, 53, 67, 70].

1.1. Восстановление фазового вектора при известных неоднородностях

Пусть движение описывается дифференциальным уравнением

$$\dot{x}(t) = A(t)x(t) + B(t)\xi(t), \quad x(t) \in \mathbb{R}^n, \quad t \in [0, T], \quad (1.1)$$

$A = A_{n \times n} = \{a_{ij}\} \in C[0, T]$, $B = B_{n \times r} = \{b_{ks}\} \in C[0, T]$, $\xi \in L_2[0, T]$. Элементами \mathbb{R}^n считаем векторы-столбцы, $\|x\| = \max |x_i|$ — кубическая норма, $|x| = (x'x)^{1/2}$ — евклидова, штрих — транспонирование. Нули линейных пространств обозначаем одним символом. В обозначениях функциональных пространств обычно по контексту опускаем указание размерности вектор-функций и матриц. Например, пишем $\xi \in L_2[0, T]$ вместо $\xi \in L_2^r[0, T] = L_2([0, T], \mathbb{R}^r)$, аналогично $B \in C[0, T]$ вместо $b_{ks} \in C[0, T]$. Вектор-функцию $\xi(\cdot)$ интерпретируем как возмущение и пока считаем известной. Например, $\xi(t) = u(t)$ — заданное программное управление. Решение $x(\cdot): [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^n$ — абсолютно непрерывная вектор-функция, удовлетворяющая уравнению (1.1) почти всюду на отрезке времени $[0, T]$. Более того, $\dot{x}(\cdot) \in L_2^n[0, T]$, т. е. $x(\cdot) \in H_n^1[0, T]$. Если $\xi \in C[0, T]$, то решение понимается в классическом смысле. При необходимости можно считать матрицы A, B кусочно непрерывными ($a_{ij}, b_{ks} \in KC[0, T]$). В дальнейшем не будем акцентировать внимание на возможных ослаблениях ограничений.

Начальные данные $x(0) = x^0$ неизвестны. По результатам наблюдений (измерений) доступна информация

$$y(t) = G(t)x(t) + \eta(t), \quad y(t) \in \mathbb{R}^m, \quad t \in \Theta \subset [0, T], \quad (1.2)$$

где $m < n$, $\Theta = [0, \vartheta]$, $\vartheta < T$, $G = G_{m \times n} \in C(\Theta)$, $\eta \in L_2(\Theta)$. Неоднородность $\eta(t)$ позже (в пункте 1.4) будет считаться неизвестным возмущением (ошибками наблюдений). Для определения траектории движения достаточно знать фазовое состояние $x(s)$ в какой-либо момент времени $s \in [0, T]$. Будем интересоваться вектором $x(T)$, что не является ограничением: при необходимости излагаемые результаты можно переформулировать для $s \neq T$. В приложениях обычно идет накопление информации на отрезке Θ , и по этой предыстории вычисляется текущее значение фазового вектора $x(T)$. Начало отсчета $t_0 = 0$ условно. Промежуток времени длины $T - \vartheta$ необходим для обработки измерений.

Ясно, что определение $x_T = x(T)$ эквивалентно определению набора проекций $h'x_T$, когда h «пробегают» базис \mathbb{R}^n . Кроме того, не всегда нужен полный фазовый вектор, или, например, часть компонент известна. Поэтому остановимся на следующей задаче. Для заданного (фиксированного) вектора $h \in \mathbb{R}^n$ требуется построить оператор

$$h'x_T = I[y(\cdot)], \quad y(\cdot; x_T, T): \Theta \rightarrow \mathbb{R}^m, \quad x_T \in \mathbb{R}^n. \quad (1.3)$$

Речь идет об операции восстановления: при любых начальных данных x_T ($t = T$) по известной на отрезке наблюдения информации $y(t)$ ($t \in \Theta$) должна однозначно определяться проекция $h'x_T$. Зададимся следующими вопросами. При каких ограничениях восстановление проекции возможно? Если оператор I существует, то проекция $\varphi(x) = h'x$ называется *наблюдаемой* или *прогнозируемой* (когда акцентируем внимание на условии $\vartheta < T$). Как среди решений задачи (1.3) выбрать подходящий с вычислительной точки зрения оператор обработки измерений I ?

Когда вектор-функции ξ, η в уравнениях (1.1) и (1.2) известны, задача существенно упрощается. Используя формулу Коши, получим

$$x(t) = \Phi(t) \left[x_T - \int_t^T \Phi^{-1} B \xi d\tau \right], \quad \dot{\Phi} = A\Phi, \quad \Phi(T) = E_n,$$

$$\tilde{y}(t) \equiv y(t) - \eta(t) + G(t)\Phi(t) \int_t^T \Phi^{-1} B \xi d\tau = G(t)\Phi(t)x_T.$$

Значит, если корректировать измерения $y(t)$ (поправка вычисляется заранее и не зависит от x_T), то без ограничения общности можно вместо модели (1.1), (1.2) рассматривать однородную систему ($\xi = 0, \eta = 0$):

$$\dot{x}(t) = A(t)x(t), \quad y(t) = G(t)x(t). \quad (1.4)$$

Определим множество допустимых (возможных) измерений

$$\mathcal{Y} = \{y(\cdot; x_T, T) | x_T \in \mathbb{R}^n\}, \quad y(t) = \Psi(t)x_T, \quad \Psi(t) = G(t)\Phi(t).$$

Очевидно, справедливо $\dim \mathcal{Y} \leq n$, поскольку $y(\cdot)$ является комбинацией столбцов $m \times n$ -матрицы $\Psi(\cdot)$ с вектором коэффициентов x_T . Наблюдаемость (прогнозируемость) проекции $\varphi(x) = h'x$ означает тождество по x_T :

$$h'x_T \equiv I[y(\cdot)], \quad y(\cdot) = y(\cdot; x_T, T) \in \mathcal{Y}, \quad t \in \Theta.$$

В случае, когда $y(\cdot; x_T^1, T) = y(\cdot; x_T^2, T)$, $x_T^1 \neq x_T^2$, должно выполняться $h'x_T^1 = h'x_T^2$. Оператор I подлежит определению. Ненаблюдаемость проекции $\varphi(x) = h'x$ означает существование таких различных векторов $x_T^{1,2}$, что выходы $y^{1,2}(\cdot)$ равны, а $h'x_T^1 \neq h'x_T^2$. Тогда, зная вектор-функции $y^i(\cdot)$ (но не порождающие их x_T^i), нельзя однозначно указать значение φ .

Напомним условия существования оператора I . Будем рассматривать множество $\mathcal{Y} = \{y = \Psi(\cdot)x_T\}$ как подпространство $L_2^m(\Theta)$. Канонический базис \mathbb{R}^n при линейном отображении $\Lambda: x_T \mapsto y(\cdot)$ переходит в столбцы матрицы $\Psi(\cdot)$. Если они линейно независимы, т.е. $\Psi(t)c = 0 \quad \forall t \in \Theta \Rightarrow$

$c = 0 \in \mathbb{R}^n$, то выполняется $\dim \mathcal{Y} = \dim \mathcal{L}(\Psi) = n$ и линейное отображение Λ обратимо (полная наблюдаемость и прогнозируемость). Символ \mathcal{L} обозначает линейную оболочку столбцов матрицы.

Придадим рассуждениям аналитический оттенок. Пусть столбцы $\Psi(\cdot)$ линейно независимы на отрезке Θ . Матрица Грама $\Gamma = \Gamma_{n \times n} = \langle \Psi, \Psi \rangle$, получающаяся интегрированием по $t \in \Theta$ матрицы $\Psi'(t)\Psi(t)$, состоит из скалярных произведений в $L_2 = L_2^m(\Theta)$ столбцов $\Psi(\cdot)$. Линейная независимость элементов эквивалентна невырожденности матрицы Грама. Процедуру обращения отображения Λ можно представить алгоритмом:

$$y(t) = \Psi(t)x_T, \quad \gamma \equiv \int_{\Theta} \Psi'(\tau)y(\tau) d\tau = \Gamma x_T, \quad x_T = \int_{\Theta} K(\tau)y(\tau) d\tau,$$

где $K(t) = \Gamma^{-1}\Psi'(t)$. Оператор обращения $x_T = I[y(\cdot)] = \Lambda^{-1}[y(\cdot)]$ является линейным интегральным оператором, что влечет помехоустойчивость в случае зашумленных измерений $y(t)$. Целесообразно не обращаться матрицу Γ , а решать относительно вектора x_T систему линейных уравнений $\gamma = \Gamma x_T$ с симметричной положительно определенной матрицей.

Подытожим рассуждения в форме следующего известного критерия взаимной однозначности $x_T \leftrightarrow y(\cdot)$, $x_T \in \mathbb{R}^n$, $y(\cdot) \in \mathcal{Y}$.

ТЕОРЕМА 1. *Однородная линейная система (1.4) (а значит, и исходная пара (1.1), (1.2) в случае известных возмущений ξ , η) полностью наблюдаема (прогнозируема) тогда и только тогда, когда столбцы матрицы $\Psi(t) = G(t)\Phi(t)$ линейно независимы на отрезке времени Θ .*

Когда критерий не выполнен, любая вектор-функция $y = \Psi(\cdot)x_T$ порождается бесконечным числом начальных данных x_T , образующих линейное множество. А если нас интересует только проекция $h'x_T$ согласно (1.3)?

ТЕОРЕМА 2. *Функционал, восстанавливающий проекцию $h'x_T$ по известной информации $y(\cdot): \Theta \rightarrow \mathbb{R}^m$, существует только при условии $h \in \mathcal{L}(\Gamma)$.*

Действительно, если выполнено включение $h \in \mathcal{L}(\Gamma)$, то из $\Gamma x_T = \gamma$, $\Gamma' = \Gamma$, $h = \Gamma d$ следует $h'x_T = d'\gamma = I[y(\cdot)]$. Обратно, пусть справедливо представление (1.3) для некоторого функционала $I: \mathcal{Y} \rightarrow \mathbb{R}$. Вектор γ состоит из проекций в L_2 элемента $y(\cdot) \in \mathcal{Y} = \mathcal{L}(\Psi)$ на столбцы $\Psi(\cdot)$. Поэтому имеет место биективное соответствие $\gamma \leftrightarrow y(\cdot)$. В силу $\gamma = \Gamma x_T$ по информации $y(\cdot)$ можно однозначно восстанавливать проекции вектора x_T только на столбцы матрицы Γ и их линейные комбинации.

Что даст расширение класса операторов восстановления, ведь не обязательно априори ограничиваться классом линейных операций?

ТЕОРЕМА 3. Если выполняется $h'x_T = I[y(\cdot)] \forall x_T \in \mathbb{R}^n$, то функционал I линеен на множестве \mathcal{Y} и представим в интегральной форме.

Первая часть утверждения следует из линейности модели (1.4):

$$\begin{aligned} I[\alpha y(\cdot; x_T^1) + \beta y(\cdot; x_T^2)] &= I[y(\cdot; \alpha x_T^1 + \beta x_T^2)] = \\ &= h'(\alpha x_T^1 + \beta x_T^2) = \alpha h'x_T^1 + \beta h'x_T^2 = \alpha I[y(\cdot; x_T^1)] + \beta I[y(\cdot; x_T^2)]. \end{aligned}$$

Возможность интегрального представления следует из $h \in \mathcal{L}(\Gamma)$ и $\gamma = \Gamma x_T$. Все, что можно узнать о векторе x_T по информации $y(\cdot)$ — это функции от проекций $h'x_T$ на столбцы Γ . Речь здесь идет об операции: $\forall x_T \in \mathbb{R}^n$.

Замечание 1. Проблема наблюдения и прогнозирования фазового состояния в линейной детерминированной динамической системе — это конечномерная задача исследования линейного отображения. Язык функционального анализа позволяет корректно озвучить мысленную замену ортов в пространстве $\mathbb{R}^k \cong \mathcal{Y}$ базисом столбцов матричной функции $\Psi(\cdot)$.

Замечание 2. В силу конечномерности любой линейный функционал на множестве $\mathcal{Y} = \{y = \Psi x_T\}$ представим в форме скалярного произведения $\langle a, y \rangle_{L_2}$. В частности, можно дифференцирование $\dot{y}(s)$ заменить интегральным оператором на \mathcal{Y} . Когда имеет место биекция $y|_{\Theta} \leftrightarrow y|_{[0,T]}$ (например, в случае аналитичности или прогнозируемости), таким способом можно вычислять и производные выхода вне отрезка измерений ($s > \vartheta$).

Замечание 3. Задачу прогнозирования можно рассматривать в подобласти пространства \mathbb{R}^n : $x_T \in U_T$. Но если в рамках линейной теории представление $h'x_T = I[y(\cdot)]$ справедливо в области U_T , то оно верно и в \mathbb{R}^n .

1.2. Двойственность наблюдения и управления

Считая по-прежнему возмущения известными, рассматриваем однородную задачу прогнозирования (1.3), (1.4). Если оператор восстановления проекции $\varphi(x_T) = h'x_T = I[y(\cdot)]$ существует, то его можно и целесообразно искать в форме линейного интегрального функционала:

$$h'x_T = \int_{\Theta} k'(\tau) y(\tau) d\tau, \quad x_T \in \mathbb{R}^n. \quad (1.5)$$

С учетом представления $y(t) = \Psi(t)x_T = G(t)\Phi(t)x_T$ получаем интегральное уравнение для определения весовой вектор-функции $k(\cdot)$:

$$h = \int_{\Theta} \Phi'(\tau) G'(\tau) k(\tau) d\tau. \quad (1.6)$$

Пусть Ψ^i — столбцы матрицы Ψ . Тогда уравнение (1.6) можно переписать в форме $\langle \Psi^i, k \rangle_{L_2} = h_i$, $1 \leq i \leq n$. Это конечная проблема моментов: требуется найти линейный ограниченный функционал Λ , значения которого на заданных элементах известны. Проблема моментов — развитая тема в функциональном анализе. Трудности начинаются, когда индекс i пробегает бесконечное множество и задано ограничение по норме $\|\Lambda\| \leq l$ ($\|k\|_{L_2} \leq l$). Из геометрических соображений ясно, что выбор $k(\cdot)$ достаточно ограничить линейной оболочкой $\mathcal{L}(\Psi)$ столбцов матрицы $\Psi(t) = G(t)\Phi(t)$. Ортогональная в $L_2^m(\Theta)$ к $\mathcal{L}(\Psi)$ добавка k^\perp не изменит значение интеграла в (1.6). Полагая $k(t) = G(t)\Phi(t)c$, приходим к линейной системе $h = \Gamma c$, $c \in \mathbb{R}^n$.

Попытаемся обойтись без предварительного вычисления матрицы $\Phi(t)$. Уравнение (1.6) — функциональное относительно вектор-функции $k(\cdot)$. Руководствуясь идеей переноса, сведем проблему к исследованию «поточечного» уравнения. Для этого на отрезке времени $[0, T]$ определим

$$V(t) = \Phi^{-1'}(t) \int_0^t \Phi' G' k d\tau, \quad k(\tau) = 0, \quad \tau \in (\vartheta, T]. \quad (1.7)$$

Граничные условия очевидны: $V(0) = 0$, $V(T) = h$ ($\Phi(T) = E$). Для вывода уравнения продифференцируем (1.7) с учетом $\dot{\Phi}^{-1} = -\Phi^{-1}A$:

$$\dot{V}(t) = -A'(t)V(t) + G'(t)k(t). \quad (1.8)$$

Интерпретируем уравнение (1.8) как линейную систему управления с фазовым вектором $V(t)$. Требуется перевести фазовую точку из нуля в состояние h за время T при ограничении на управление $k(\tau) = 0$, $\tau > \vartheta$.

Система управления (1.8) (пара $(-A', G')$) называется *сопряженной* к исходной системе наблюдения (A, G) . В терминах теории управления множество всех векторов h , для которых наблюдаемы (прогнозируемы) проекции $h'x_T$, совпадает с множеством достижимости из нуля

$$\mathcal{D}_T = \{V(T) | V(0) = 0, k(\tau) = 0, \tau \in (\vartheta, T]\}.$$

ТЕОРЕМА 4 (принцип двойственности). *Линейная система (A, G) наблюдаема (прогнозируема) тогда и только тогда, когда сопряженная система $(-A', G')$ управляема ($\mathcal{D}_T = \mathbb{R}^n$).*

Здесь наблюдаемость, управляемость — то же, что и полная наблюдаемость, полная управляемость. Ограничение на значения $k(\tau)$ влечет $V(t) = \Phi^*(t)\Phi^{*-1}(\vartheta)V(\vartheta)$ для $t > \vartheta$, где $\Phi^* = \Phi^{-1'}$ — фундаментальная матрица системы $\dot{x} = -A'x$, $\Phi^*(T) = E$. Поэтому $\mathcal{D}_T = \mathbb{R}^n \Leftrightarrow \mathcal{D}_\vartheta = \mathbb{R}^n$. Чтобы построить весовую вектор-функцию $k(\cdot)$ в операторе наблюдения (1.5),

нужно построить управление в сопряженной системе, переводящее фазовую точку из нуля в состояние h . Допустимыми можно считать непрерывные $k(\cdot)$ на отрезке Θ или $k(\cdot) \in L_2^m(\Theta)$. Двойственность позволяет использовать алгоритмы теории управления для решения задач наблюдения.

Замечание 4. Ортогональная в $L_2^m(\Theta)$ к столбцам матрицы $\Psi = G\Phi$ добавка к элементу $k(\cdot)$ не изменит интеграл в (1.6). Поэтому выбор $\bar{k} = \Psi c \in \mathcal{L}(\Psi)$ упрощает решение задачи $\|k\|_{L_2} \rightarrow \min$ среди решений интегрального уравнения (1.6) (заданы проекции $k(\cdot)$ на столбцы $\Psi^i(\cdot)$). При условии полной наблюдаемости $k_{opt} = \Psi c$, $c = \Gamma^{-1}h$. В случае $\det \Gamma = 0$ множество $\{\bar{k} = \Psi c \mid \Gamma c = h\}$ является конечномерным линейным многообразием в $\mathcal{Y} \subset L_2^m(\Theta)$ и в нем существует единственный элемент, ближайший к нулю. В терминах сопряженной задачи имеем оптимальное управление по критерию минимума энергии. Если известен возмущенный сигнал $\tilde{y} = y + \nu$, то в (1.5) получим ошибку $\langle k, \nu \rangle_{L_2}$, $|\langle k, \nu \rangle| \leq \alpha \|\nu\|$, с минимальным «среднеквадратичным» коэффициентом усиления возмущения $\alpha = \|k\|_{L_2}$.

Замечание 5. Определенные трудности в задачах управления связаны с учетом ограничений, например, $\|u\| \leq l$, $|u_i(t)| \leq l_i$. Но для сопряженной системы (1.8) ($u = k$) они не столь существенны в следующем смысле. Пусть справедливо интегральное представление $h'x_T = \langle k, y \rangle$ и значения весовой вектор-функции $k(\cdot)$ недопустимо велики. Тогда, используя $\mu k(\cdot)$ с достаточно малым числовым множителем μ , в результате операции интегрирования будем получать сначала $\mu h'x_T$, а затем уже значения $h'x_T$. Для нужд наблюдения требуются лишь «проекции на направления».

Прокомментируем основные результаты в терминах функционального анализа. С учетом $y(\cdot) \in \mathcal{Y}$ достаточно ограничиться $k(\cdot) \in \mathcal{Y}$. Определим оператор $\mathcal{A} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathcal{Y}$, $\mathcal{A}x_T = y(\cdot; x_T, T) : \Theta \rightarrow \mathbb{R}^m$. Тогда выполняется

$$\langle k, y \rangle_{L_2} = \langle k, \mathcal{A}x_T \rangle_{L_2} = \langle h, x_T \rangle_{\mathbb{R}^n}, \quad h = V(T).$$

По определению $V(T) = \mathcal{A}^*k$, где оператор $\mathcal{A}^* : \mathcal{Y} \rightarrow \mathbb{R}^n$ является сопряженным к \mathcal{A} . Можно считать $\mathcal{A} : \mathbb{R}^n \rightarrow L_2^m(\Theta)$, $\mathcal{A}^* : L_2^m(\Theta) \rightarrow \mathbb{R}^n$. Для определения значения \mathcal{A}^*k нужно проинтегрировать на отрезке времени $[0, T]$ сопряженную систему управления (1.8) или воспользоваться представлением (1.6). Образ $\mathcal{A}^*L_2^m = \mathcal{A}^*\mathcal{Y}$ совпадает с линейной оболочкой столбцов $\mathcal{L}(\Gamma)$. Матрица $\Gamma = \langle \Psi, \Psi \rangle$ в силу (1.6) является матрицей оператора $\mathcal{A}^*\mathcal{A} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$, $h = \mathcal{A}^*\mathcal{A}x_T = \Gamma x_T$.

1.3. Стационарная задача

Когда матрицы A, G в (1.4) не зависят от времени, сформулируем критерий наблюдаемости Калмана, не требующий построения фундаментальной

матрицы $\Phi(t) = \exp\{(t-T)A\}$. Вычислим производные

$$y(s) = Gx(s), \dot{y}(s) = GAx(s), \dots, y^{(n)}(s) = GA^n x(s), \dots, s \in \Theta.$$

Характеристический полином $\chi(\lambda) = \lambda^n + p_{n-1}\lambda^{n-1} + \dots + p_0 = |\lambda E - A|$ матрицы A является аннулирующим: $\chi(A) = 0_{n \times n}$. Поэтому последовательно все степени A^j , $j \geq n$, выражаются линейными комбинациями матриц E, A, \dots, A^{n-1} и в силу вещественной аналитичности функций $y_i(\cdot)$

$$y(\cdot) \leftrightarrow Y(s) = (y'(s), \dot{y}'(s), \dots, y^{(n-1)'}(s))' \in \mathbb{R}^{nm} \leftrightarrow \{y^{(i)}(s), i \geq 0\}.$$

Задача наблюдения сводится к решению системы линейных уравнений

$$K'x(s) = Y(s), \quad K = (G', A'G', \dots, A^{n-1}G').$$

Критерий наблюдаемости: $\text{rank } K = n$. Наблюдаемость (прогнозируемость) проекции $\varphi(x) = h'x$ возможна лишь в случае включения $h \in \mathcal{L}(K)$, поскольку в силу теоремы единственности для аналитических функций справедливо $y|_{\Theta} \leftrightarrow y|_{\mathbb{R}}$ и $K'x(T) = Y(T) \leftrightarrow y(\cdot)$. Критерии наблюдаемости легче выводятся с помощью производных, но использование вычислительно некорректной операции дифференцирования измерений $y(t)$ может привести к неработоспособности алгоритма восстановления $h'x_T, x_T$.

Воспользуемся конечным представлением матричной экспоненты:

$$\tilde{\Psi}(t) \equiv G \exp \{At\} = \sum_{i=0}^{p-1} \alpha_i(t) GA^i, \quad p \leq n. \quad (1.9)$$

Параметр p зададим условием линейной зависимости GA^p от матриц

$$G, GA, \dots, GA^{p-1}: GA^p + \gamma_{p-1}GA^{p-1} + \dots + \gamma_0G = 0_{m \times n}.$$

Для определения функций $\alpha_i(t)$ дифференцируем формально (1.9):

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{p-1} \dot{\alpha}_i(t) GA^i &= G \exp \{At\} A = \\ &= \alpha_{p-1}(t) (-\gamma_{p-1}GA^{p-1} - \dots - \gamma_0G) + \sum_{i=0}^{p-2} \alpha_i(t) GA^{i+1}. \end{aligned}$$

Приравняем коэффициенты при матрицах GA^j : $\dot{\alpha}_0 = -\gamma_0\alpha_{p-1}$,

$$\dot{\alpha}_1 = \alpha_0 - \gamma_1\alpha_{p-1}, \dots, \dot{\alpha}_{p-1} = \alpha_{p-2} - \gamma_{p-1}\alpha_{p-1}. \quad (1.10)$$

Если записать эту систему дифференциальных уравнений в векторной форме $\dot{\alpha} = F\alpha$ для $\alpha = (\alpha_0, \dots, \alpha_{p-1})'$, то F будет аналогична матрице Фробениуса: диагональ ниже главной заполнена единицами, последний столбец равен $(-\gamma_0, \dots, -\gamma_{p-1})'$, остальные элементы F нулевые. С учетом

$\exp\{At\}|_{t=0} = E$ фиксируем начальные данные $\alpha(0) = e_1 = (1, 0, \dots, 0)'$. По построению сумма в правой части равенства (1.9) с такими функциями $\alpha_i(t)$ удовлетворяет задаче $\dot{P} = PA$, $P = P_{m \times n}$, $P(0) = G$. Этой же начальной задаче удовлетворяет матрица $\tilde{\Psi}(t) = G \exp\{At\}$. По теореме единственности представление (1.9) справедливо $\forall t \in \mathbb{R}$.

Уточним алгоритм определения функций $\alpha_i(t)$. Положим $\beta(t) = \alpha_{p-1}(t)$. Тогда последнее уравнение в (1.10) запишется как $\dot{\beta} = \alpha_{p-2} - \gamma_{p-1}\beta$, откуда получаем выражение $\dot{\alpha}_{p-2} = \dot{\beta} + \gamma_{p-1}\beta$. Подставляя в предпоследнее в системе (1.10) уравнение $\dot{\alpha}_{p-2} = \alpha_{p-3} - \gamma_{p-2}\beta$, вычисляем $\dot{\alpha}_{p-3} = \beta^{(3)} + \gamma_{p-1}\ddot{\beta} + \gamma_{p-2}\dot{\beta}$. Поднимаясь все выше, получим скалярное линейное уравнение p -го порядка $\beta^{(p)} + \gamma_{p-1}\beta^{p-1} + \dots + \gamma_0\beta = 0$ с начальными данными $\beta(0) = 0$, $\dot{\beta}(0) = 0$, \dots , $\beta^{(p-1)} = 1$. Обратный пересчет функций β в α_i : $\alpha_{p-1} = \beta$, $\alpha_{p-2} = \dot{\beta} + \gamma_{p-1}\beta$, \dots . Это аналог прогонки в теории линейных алгебраических систем уравнений.

В силу разложения (1.9) представление (1.6) перепишется в форме

$$h = \sum_{i=0}^{p-1} A^i G' \sigma_i, \quad \sigma_i = \int_{\Theta} \alpha_i(\tau - T) k(\tau) d\tau \in \mathbb{R}^m,$$

$$h = K\Sigma, \quad K = (G', A'G', \dots, A^{p-1}G'), \quad \Sigma = (\sigma'_0, \dots, \sigma'_{p-1})'.$$

Вектор Σ определяется разложением h по столбцам K , и дело сводится к конечной проблеме моментов: $0 \leq i \leq p-1$, $1 \leq j \leq m$,

$$\sigma_{ij} = \langle \alpha_i(\tau - T), k_j(\tau) \rangle_{L_2}, \quad L_2 = L_2^1(\Theta).$$

Функции $\alpha_i(t)$ линейно независимы на любом интервале времени. Поскольку они являются квазиполиномами, то достаточно убедиться в этом на промежутке $(-\varepsilon, \varepsilon)$, $\varepsilon > 0$: из тождества по времени $c'\alpha(t) = 0$ следует

$$c'\alpha(0) = c'e_1 = c_1 = 0, \quad c'\dot{\alpha}(0) = c'F\alpha(0) = c'e_2 = c_2 = 0, \dots$$

Выбором компонент $k_j(\tau) = d^{j'}\alpha(\tau - T)$ числа σ_{ij} можно сделать любыми, решая линейную систему для определения векторов $d^j \in \mathbb{R}^p$.

Полиномиальные весовые функции. При построении весовой вектор-функции $k(\cdot)$ в операторах наблюдения и прогнозирования могут возникнуть ограничения, вызванные конкретными условиями реализации. Например, компоненты k_i должны быть кусочно постоянными. Задача сводится к выбору функционального базиса f_1, \dots, f_q и поиску элементов k_i в форме линейных комбинаций f_j . Для коэффициентов разложения с учетом представления (1.6) получаем линейную систему алгебраических уравнений. Уточним этот подход для полиномиальных вектор-функций $k(\cdot)$.

Рассмотрим сопряженную систему управления (1.8). Пусть пара (A, G) наблюдаема и нас интересует вопрос: полиномами какой степени достаточно ограничиться при построении $k(t) = a_q t^q + \dots + a_0$? Возможность ограничить степень не вызывает сомнений: достаточно взять базис множества достижимости $\mathcal{D}_T (k(\cdot) \in C(\Theta))$, и приблизить компоненты k_j равномерно на отрезке времени наблюдения Θ полиномами, сохраняя линейную независимость векторов $h \in \mathcal{D}_T$. Нужна оценка степени q .

ТЕОРЕМА 5. Пусть $\text{rank } K = \text{rank}(G', A'G', \dots, A'^{n-1}G') = n$, $h \in \mathbb{R}^n$. Тогда можно построить линейную интегральную операцию восстановления проекции $h'x_T = \langle k, y \rangle_{L_2(\Theta)}$, ограничившись на отрезке времени $[0, \vartheta]$ полиномиальными вектор-функциями $k(\cdot)$ степени $q \leq 2n - 1$.

Доказательство. Ограничимся скалярными измерениями ($m = 1$), чтобы избежать не принципиального усложнения техники. Чтобы в системе (1.8) было $V(T) = h$ при $k(\tau) = 0$, $\tau > \vartheta$, нужно к моменту времени ϑ попасть в точку $\tilde{h} = \exp \{A'(T - \vartheta)\}h$. Будем искать весовые функции (управления) в форме синтеза $k = BV + \tilde{k}(t)$, $m = 1 \Rightarrow B' \in \mathbb{R}^n$. Тем самым корректируем матрицу при фазовом векторе управляемой системы:

$$\dot{V}(t) = -\bar{A}'V(t) + G'\tilde{k}(t), \quad \bar{A} = A - B'G, \quad t \in \Theta. \quad (1.11)$$

После определения допустимого управления \tilde{k} , решающего двухточечную задачу $V(0) = 0$, $V(\vartheta) = \tilde{h}$, подставляем $V(t)$ в $k = k(t, V)$ и находим зависимость $k = k(t)$, $t \in \Theta$. По построению в (1.8) будет $V(T) = h$.

Распорядимся выбором B так, чтобы у матрицы $\bar{A} = A - B'G$ упростить характеристический полином: $\chi(\lambda) = |\lambda E - \bar{A}| = \lambda^n$. Рассмотрим преобразование подобия $K^{-1}\bar{A}'K = D$, которое соответствует смене базиса в фазовом пространстве ($V = KW$) и не меняет $\chi(\lambda)$. Из соотношений $D = K^{-1}\bar{A}'K$, $KD = \bar{A}'K$ следует, что столбцы D составлены из коэффициентов разложения столбцов матрицы $(A'G', \dots, A'^nG') - G'BK$ по столбцам матрицы K . Используя характеристический полином A , чтобы выразить A'^n через E, A', \dots, A'^{n-1} , приходим к следующей структуре D : ниже главной расположена диагональ из единиц, все остальные элементы нулевые, кроме, возможно, элементов первой строки и последнего столбца. При этом первая строка может быть любой за счет варьирования B . Выписывая полином $|\lambda E - D|$, убеждаемся, что выбором компонент $B' \in \mathbb{R}^n$ последовательно можно обнулить все коэффициенты, кроме первого: $\chi(\lambda) = \lambda^n$.

Аналогично формуле (1.9) представим $\exp \{\bar{A}t\}$ полиномом по степеням матриц \bar{A}^j ниже n -й. В силу $\chi(\lambda) = \lambda^n$ соответствующая система (1.10) будет иметь вид $\dot{\alpha}_0 = 0$, $\dot{\alpha}_1 = \alpha_0$, \dots , $\dot{\alpha}_{n-1} = \alpha_{n-2}$ с начальными данными

$\alpha_0(0) = 1, \alpha_j(0) = 0, j > 0$. Линейная комбинация функций $\alpha_j(t)$ — полином степени не выше $n - 1$, причем с учетом соотношений

$$\tilde{h} = V(\vartheta), \quad V(t) = \int_0^t \exp \{A'(\tau - t)\} G' \tilde{k}(\tau) d\tau$$

достаточно ограничиться классом функций $\tilde{k}(\tau) = c' \alpha(\tau - \vartheta)$. Тогда на отрезке времени Θ получим представление компонент вектора $V(t)$, а значит, и функций $k(t) = BV(t) + \tilde{k}(t)$, полиномами степени не выше $2n - 1$. \square

Для метода неопределенных коэффициентов достаточно оценки q и нет необходимости следовать приведенным выше построениям. В случае $m > 1$ и $\text{rank } K = n$ выбором $B = B_{m \times n}$ также можно добиться выполнения $\chi(\lambda) = \lambda^n$. Достаточно найти такие p, B , при которых $G(A - B'G)^p = 0$, и тогда подойдет значение $q \leq 2p - 1$, поскольку $\gamma_i = 0$ в системе (1.10).

ТЕОРЕМА 6. Пусть $h \in \mathcal{L}(K)$ и число p определено согласно (1.9). Тогда на отрезке Θ найдется векторный полином $k(\cdot)$, $\deg k = q \leq 2p - 1$, для которого справедливо представление проекции $h'x_T = \langle k, y \rangle_{L_2^m(\Theta)}$.

Доказательство. Для упрощения $m = 1$. В силу (1.7)–(1.10)

$$V(t) = \int_0^t \exp \{A'(\tau - t)\} G' k(\tau) d\tau = K\beta(t), \quad \beta = (\beta_0, \dots, \beta_{p-1})',$$

$$K = (G', A'G', \dots, A'^{p-1}G'), \quad \beta_i(t) = \int_0^t \alpha_i(\tau - t) k(\tau) d\tau,$$

$\dot{\alpha}(t) = F\alpha(t)$, $\alpha(0) = e_1$, $F = (e_2, \dots, e_p, -\gamma)$, $\gamma = (\gamma_0, \dots, \gamma_{p-1})'$. Следовательно, фазовый вектор $V(t)$ не покидает линейную оболочку $\mathcal{L}(K)$. Рассмотрим вектор $\beta(t)$, представляющий движение $V(t)$ в координатном разложении по столбцам матрицы K . Используя правило дифференцирования интеграла по параметру, получаем

$$\dot{\beta}(t) = -F\beta(t) + e_1 k(t), \quad \beta(0) = 0. \quad (1.12)$$

Поскольку $(e_1, Fe_1, \dots, F^{p-1}e_1) = (e_1, \dots, e_p) = E_p$, то система (1.12) управляема: $\mathcal{D}_T = \{\beta(T)\} = \mathbb{R}^p$. Ограничение $k(\tau) = 0$ при $\tau > \vartheta$ не является принципиальным, так как $\mathcal{D}_T = \exp \{F(T - \vartheta)\} \mathcal{D}_\vartheta$. Чтобы добиться $V(T) = h \in \mathcal{L}(K)$, фазовому вектору системы (1.12) к моменту времени ϑ нужно попасть в точку $\beta(\vartheta)$ из условия $V(\vartheta) = \exp \{A'(T - \vartheta)\} h = K\beta(\vartheta)$. Ввиду равенства $\{\beta(\vartheta)\} = \mathbb{R}^p$ это возможно, хотя и не единственным образом в случае линейной зависимости столбцов матрицы K . С целью уменьшения значения q следует выбирать первый номер p , при котором вектор-строка GA^p линейно зависит от предшествующих строк GA^j .

На отрезке времени Θ будем искать управление в системе (1.12) в форме $k = b'\beta + \tilde{k}(t)$, $b \in \mathbb{R}^p$. Матрица замкнутой системы $\hat{F} = -F + e_1 b'$ получается из матрицы $-F$ добавлением b' к первой строке. Последовательным выбором компонент вектора b можно добиться $|\lambda E_p - \hat{F}| = \lambda^p$. Далее рассуждения аналогичны доказательству предыдущей теоремы. \square

В случае $m > 1$ вектор $\beta(t)$ будет составным: $\beta(t) = (\beta'_0, \dots, \beta'_{p-1})'$, $\beta_i(t) \in \mathbb{R}^m$. Выкладки усложняются, но не принципиально. В компактной записи получаем $\dot{\beta}(t) = -E_p \otimes F \cdot \beta(t) + E_p \otimes e_1 \cdot k(t)$ (определение и свойства операции \otimes прямого произведения матриц см. в [51] и § 2).

1.4. Оценивание в условиях неопределенности

Кратко остановимся на задаче наблюдения и прогнозирования линейной динамической системы (1.1), (1.2), когда возмущение уравнений движения $\xi(\cdot)$ и ошибки измерений $\eta(\cdot)$ неизвестны. Априори считаем известными лишь некоторые оценки, например, следующего вида:

$$|\xi_i(t)| \leq \bar{\xi}_i, \quad |\eta_i(t)| \leq \bar{\eta}_i, \quad \|\xi\|_{L_2} \leq \bar{\xi}, \quad \|\eta\|_{L_2} \leq \bar{\eta}.$$

Могут быть известны и статистические характеристики $\xi(t)$, $\eta(t)$. Теперь нельзя свести задачу оценивания к исследованию однородной системы (1.4). Запишем выражение для вектор-функции измерений:

$$y(t) = \Psi(t)x_T - \Psi(t) \int_t^T \Phi^{-1}(\tau)B(\tau)\xi(\tau) d\tau + \eta(t).$$

Выберем весовую вектор-функцию $k(\cdot)$ на отрезке времени Θ согласно изложенному выше для однородной задачи (1.4). Тогда

$$\langle k, y \rangle = h'x_T + \langle k, \eta \rangle + \langle w, \xi \rangle. \quad (1.13)$$

Здесь $\langle k, y \rangle$, $\langle k, \eta \rangle$ — скалярные произведения в пространстве $L_2^m(\Theta)$, а $\langle w, \xi \rangle$ — в пространстве $L_2^r[0, T]$. Явная формула для $w(\cdot)$ получается интегрированием по частям. Варьируя весовую вектор-функцию $k(\cdot)$, вычисляем проекции априори неизвестного элемента $\{x_T, \eta(\cdot), \xi(\cdot)\}$ на $\{h, k(\cdot), w(\cdot)\}$, где $h = h(k)$, $w = w(k)$. Этим сужается неопределенность исходной модели. Часто можно ограничиться параметрическим семейством $\xi = c_1\xi^1 + \dots + c_p\xi^p$, $\eta = d_1\eta^1 + \dots + d_q\eta^q$, получая систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных x_T , c_i , d_i .

Соотношение (1.13) дает приближенную формулу оценивания по измерениям проекции $h'x_T \approx \langle k, y \rangle$, где абсолютная ошибка

$$R = |\langle k, \eta \rangle + \langle w, \xi \rangle| \leq |\langle k, \eta \rangle| + |\langle w, \xi \rangle|.$$

Возникает класс задач оптимального управления в линейной сопряженной системе (1.8). Например, оптимизация в минимаксном смысле:

$$V(0) = 0, \quad V(T) = h, \quad \max_{\xi, \eta} R \rightarrow \min_k, \quad k(\tau) = 0, \quad \tau \in (\vartheta, T].$$

Если известна интегральная оценка $\|\eta\|_{L_2} \leq \bar{\eta}$ и требуется максимально парировать только влияние ошибок измерений, то целесообразно решать задачу $\|k\|_{L_2} \rightarrow \min$ ($|\langle k, \eta \rangle| \leq \|k\| \bar{\eta}$). Сложнее с задачей парирования возмущений движения, поскольку в $w(\cdot)$ вектор-функция $k(\cdot)$ входит интегрально. Если задана оценка $|\eta(t)| \leq \bar{\eta}$, то приходим к задаче $\|k\|_{L_1} \rightarrow \min$. Учет различных приоритетов приводит к различным задачам оптимизации погрешности, использование различных оценок для возмущений — к выбору пространств (норм) для управлений $k(\cdot)$. Изложенное является лишь частной иллюстрацией. Основы развитого математического аппарата решения задач управления и наблюдения в условиях неопределенности изложены в книгах [47, 49, 66].

2. КРИТЕРИИ НАБЛЮДАЕМОСТИ НЕЛИНЕЙНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

2.1. Постановка задачи

Рассмотрим в области $U \subseteq \mathbb{R}^n$ нелинейную систему наблюдения

$$\dot{x} = f(x), \quad y = g(x), \quad f: U \rightarrow \mathbb{R}^n, \quad g: U \rightarrow \mathbb{R}^m, \quad (2.1)$$

моделирующую закон движения и доступную информацию о движении. Термин область употребляем не в широком смысле (множество определения), а в топологическом (непустое открытое связное множество). Вектор-функции f, g считаем гладкими класса C^r , $r \geq 1$. Для доказательства основных результатов параграфа потребуется вещественная аналитичность: $f, g \in C^\omega(U)$. Указание размерности в обозначениях обычно опускаем.

Задан отрезок наблюдения $[0, T]$ и область возможных конечных состояний $U_T = \{x(T)\} \subseteq U$. Решения $x(\cdot; x, T)$ векторного дифференциального уравнения в (2.1) ($x(T; x, T) = x \in U_T$) продолжимы на $[0, T]$. Задача наблюдения состоит в определении по доступной информации

$$y(\cdot; x, T) = g(x(\cdot; x, T)): [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^m$$

фазового вектора $x = x(T) \in U_T$. Запись $y(\cdot; x, T)$ означает, что известная на отрезке времени $[0, T]$ вектор-функция измерений $y(\cdot)$ однозначно определяется искомым неизвестным состоянием x в момент T . Предполагается,

что задачу необходимо решать систематически. Поэтому нас интересуют операции вычисления по любой возможной реализации $y(\cdot)$ соответствующего $x(T)$ из области U_T . Если используются только значения $y(t)$, $t \in \Theta$ ($\Theta = [0, \vartheta]$, $\vartheta < T$), то говорят о задаче прогнозирования. В дальнейшем удобно считать $\vartheta \leq T$, и тогда наблюдаемость — частный случай прогнозируемости. Вариант $\vartheta < T$ будем особо оговаривать, пока полагаем $\vartheta = T$. Можно ставить задачу в терминах неизвестных начальных данных $x^0 = x(0) \in U_0$. Но обычно интересуются фазовым состоянием к моменту окончания наблюдения. В рамках модели по начальным данным $x(T)$ (или x^0) можно численно восстановить решение и траекторию движения.

Установить наблюдаемость пары (f, g) (биекцию $y(\cdot) \leftrightarrow x(T) \in U_T$) непосредственно по соответствию $x \mapsto y(\cdot; x, T)$ затруднительно, поскольку речь идет об обращении отображения в пространство вектор-функций. Поэтому обычно переходят к исследованию так называемого отображения наблюдаемости $H: x \mapsto y(\cdot; x, T) \mapsto z \in \mathbb{R}^p$, вычисляя значения p функционалов на $y(\cdot)$. Наблюдаемость пары (f, g) в $V \subseteq U_T$ на отрезке времени $[0, T]$ означает биекцию $y(\cdot; x, T) \leftrightarrow x \in V$. Если H инъективно на множестве $V \subseteq U_T$ ($H(x) \leftrightarrow x \in V$), то (f, g) наблюдаема в V и вектор $x = x(T) \in V$ однозначно определяется по $z = H(x) \in H(V)$. Здесь значения z известны после обработки измерений $y(\cdot)$ (вместе с дополнительной информацией $x_T \in V$, если строго $V \subset U_T$). Возможные способы построения H :

- a) $x \mapsto (y'(T), \dot{y}'(T), \dots, y^{(\ell-1)'}(T))' \in \mathbb{R}^p$;
- b) $x \mapsto (y'(t_1), \dots, y'(t_\ell))'$, $t_i \in [0, T]$, $\ell m = p$;
- c) $x \mapsto (\langle k_1, y \rangle, \dots, \langle k_p, y \rangle)'$, $\langle k, y \rangle = \int_0^T k'(\tau) y(\tau) d\tau$,
- d) $x \mapsto \left(\int_0^T k_1(\tau, y(\tau)) d\tau, \dots, \int_0^T k_p(\tau, y(\tau)) d\tau \right)'$.

Приведем лишь некоторые известные достаточные условия наблюдаемости, основанные на требовании инъективности отображения наблюдаемости $H \in C^1(U_T, \mathbb{R}^p)$ в подобласти $V \subseteq U_T$ при $p = n$ (см. [40, 63, 65]). При этом не только на H , но и на V накладываются ограничения.

- 1) Отображение $H \in C^1(\mathbb{R}^n, \mathbb{R}^n)$, $H(\mathbb{R}^n) = \mathbb{R}^n$, есть диффеоморфизм (и тогда (f, g) наблюдаема в \mathbb{R}^n на отрезке $[0, T]$), только если якобиан $\det H_x \neq 0$ в \mathbb{R}^n и $\|H(x)\| \rightarrow \infty$ при $\|x\| \rightarrow \infty$. Последнее условие выполнено, когда матрица H_x равномерно положительно определена: $\xi' H_x \xi \geq \varepsilon \|\xi\|^2$, $x, \xi \in \mathbb{R}^n$, $\varepsilon > 0$.
- 2) Если квадратичная форма $\xi' H_x \xi$ положительно (отрицательно) определена $\forall x \in V \subseteq U_T$, где V — выпуклая область, то отображение

$H : V \rightarrow H(V)$ взаимно однозначно и пара (f, g) наблюдаема в V .

- 3) Пусть угловые миноры Δ_i матрицы Якоби H_x удовлетворяют при всех x из \mathbb{R}^n неравенствам $|\Delta_1| \geq \varepsilon$, $|\Delta_{i+1}|/|\Delta_i| \geq \varepsilon > 0$. Тогда отображение H взаимно однозначно отображает $V = \mathbb{R}^n$ на \mathbb{R}^n .
- 4) Если матрица Якоби H_x в прямоугольной области $V \subseteq U_T$ является P -, либо $(N - P)$ -, N -, $(P - N)$ -матрицей, то отображение H является инъективным на множестве V .

По определению [63] матрица является $P(N)$ -матрицей, если все главные миноры положительны (отрицательны). У $(P - N)$ - ($(N - P)$ -) матрицы все главные миноры нечетного порядка положительны (отрицательны), а четного — отрицательны (положительны). Главные миноры ν -го порядка определяются одинаковым набором номеров $i_1 \leq \dots \leq i_\nu$ строк и столбцов (не только $i_1 = 1, \dots, i_\nu = \nu$). При построении отображения наблюдаемости H можно использовать как приведенные выше способы а) — д), так и их комбинации (p функционалов вида $y_i^{(r)}(s)$, $y_j(t_k), \dots$). При этом критерии 1) — 4) можно применять не только к H , но и к MH , $\det M \neq 0$.

Поставим следующий вопрос: в каком классе пар (f, g) наблюдаемость сводится к разрешимости конечной системы уравнений относительно вектора $x = x(T)$, полученной способами а) — д) построения отображения H ?

С целью упрощения обозначений и без существенного для дальнейшего изложения ограничения общности можно считать $m = 1$.

Кратко об аналитической теории наблюдения. Подробнее — в серии статей К. Е. Старкова в журнале «Автоматика и телемеханика» (80 — 90-е годы). Для полиномиальной системы (2.1) (пары (f, g)) при определении $x_T = x(T) \in U_T$ вместо функции $y(\cdot)$ достаточно ограничиться вычислением конечного числа производных $y^{(i)}(t_*)$, $t_* \in [0, T]$ [95]. Но необходимое их количество $p = p(f, g, U_T)$ может оказаться сколь угодно большим, хотя семейство $\{y(\cdot; x, T) | x \in U_T\}$ «всего лишь» n -параметрическое. Для стационарной наблюдаемой вещественной аналитической пары (f, g) без потери информации об искомом x_T вместо $y(\cdot)$ можно ограничиться набором $2n + 1$ значений $y(t_j)$ [97]. Моменты времени t_j фиксируются и не зависят от конкретной реализации $y(\cdot)$. Но в общем случае множество «удачных» программ наблюдений $\{t_1, \dots, t_{2n+1}\}$ не является открытым в $[0, T]^{2n+1}$. С учетом погрешностей задания t_j это может привести к потере наблюдаемости. Устойчивые к возмущениям дискретные программы наблюдений [119] рассмотрены в § 6.3. Применение аналитической теории к задаче определения фазовых переменных простейшей модели движения центра масс летательного аппарата в вертикальной плоскости содержится в [109].

Если на измерение значений функции $y(t)$ существенное влияние оказывают различного рода неконтролируемые помехи, то предпочтительнее использовать интегральные операции обработки информации $y(t)$. Основы соответствующего математического аппарата в линейном случае изложены в книге Н. Н. Красовского [46]. Напомним известный результат, который будет взят за основу дальнейшего обобщения. Пусть $f = Fx$, $g = Gx$, где F, G — матрицы $n \times n$, $m \times n$. Если в сопряженной системе

$$\dot{V}(t) = -F'V(t) + G'k(t), \quad V(0) = 0, \quad (2.2)$$

построить управление $k(\cdot)$ из условия $V(T) = h$, то по $y(\cdot)$ вычисляется проекция неизвестного $x_T = x(T)$ на вектор h : $h'x_T = \langle k, y \rangle_{L_2} \forall x_T \in \mathbb{R}^n$. Совокупность всех $h \in \mathbb{R}^n$, для которых по любой возможной реализации $y(\cdot)$ однозначно восстанавливается проекция $h'x_T$, описывается множеством достижимости $\mathcal{D}_T = \{V(T)\}$. Этот подход Н. Е. Кириным [34, 39, 40] обобщен на нелинейный случай. Построение оператора восстановления по $y(\cdot)$ значений данной функции $\varphi : U_T \rightarrow \mathbb{R}$ в интегральной форме

$$\varphi(x_T) = \int_0^T k(\tau, y(\tau)) d\tau \quad \forall x_T = x(T) \in U_T \quad (2.3)$$

сводится к следующей задаче управления. В сопряженной системе

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(x) = k(t, g(x)), \quad v(0, x) = 0, \quad (2.4)$$

требуется выбрать функцию $k(\cdot, \cdot)$ из условия $v(T, x) = \varphi(x)$, $x \in U_T$. Детали в дальнейшем изложении будут уточнены. В линейном случае $(f, g) = (F, G)$, $k(t, y) = k'(t)y$ получаем $v(t, x) = V'(t)x$, где вектор-функция $V(t)$ удовлетворяет соотношениям (2.2). Возникновение уравнения в частных производных естественно, поскольку нелинейная задача построения операции наблюдения для области фазового пространства по существу является распределенной. Важно, что уравнение (2.4) линейное по паре функций (k, v) и возможно применение теории управления и методов решения линейных граничных задач.

2.2. Сведения из комплексного анализа

1. Аналитические подмножества. Пусть $\Omega \subseteq \mathbb{C}^n$ — область, т. е. открытое связное множество в \mathbb{C}^n . Под окрестностью всегда понимаем открытую окрестность, если не оговорено противное. Множество $A \subseteq \Omega$ называется (комплексным) аналитическим подмножеством Ω [83], если для каждой точки $a \in \Omega$ найдутся ее окрестность U и голоморфные в ней функции

f_1, \dots, f_N , такие что выполнено $A \cap U = \{z \in U \mid f_1(z) = \dots = f_N(z) = 0\}$. Локально множество A определяется общими нулями конечных наборов голоморфных функций и замкнуто в Ω . В изложении [84, 87] такие A называются аналитическими множествами в Ω (без приставки «под»). Можно оставить лишь требование открытости Ω , не меняя определения. В [83] понятие аналитического множества «занято» несколько иным объектом ($a \in A$). Поэтому для определенности будем добавлять «под» и «в».

ТЕОРЕМА 7. *Если $\{A_\alpha\}_{\alpha \in I}$ — произвольное семейство аналитических подмножеств Ω , то $A = \bigcap_{\alpha \in I} A_\alpha$ — тоже аналитическое подмножество в Ω , причем для любого K с компактным замыканием в Ω ($K \Subset \Omega$) найдется конечное подмножество $J \subseteq I$, такое что $A \cap K = (\bigcap_{\alpha \in J} A_\alpha) \cap K$.*

2. Ростки голоморфных функций. Рассмотрим кольцо I_n степенных рядов от n комплексных переменных, сходящихся в заданной открытой окрестности U фиксированной точки $z_0 \in \mathbb{C}^n$. Идеалом J в кольце I_n называется всякая аддитивная подгруппа I_n , удовлетворяющая условию $I_n J = J$ ($a \in I_n, b \in J \Rightarrow ab \in J$). Кольцо I_n , как известно, нётерово [11]. Это означает, что в произвольном идеале $J \subseteq I_n$ найдутся такие элементы b_1, \dots, b_p (конечный базис J), что любой элемент $b \in J$ представим в виде линейной комбинации $b = \sum_{i=1}^p a_i b_i$ с коэффициентами $a_i \in I_n$.

Если окрестность U заранее не фиксировать, то приходим к понятию кольца \mathcal{H}_n ростков голоморфных функций в точке $z_0 \in \mathbb{C}^n$ [87]. Приведем определения. Заданные и голоморфные в открытых окрестностях U_1, U_2 точки $z_0 \in \mathbb{C}^n$ функции f_1, f_2 эквивалентны, если в некоторой открытой окрестности $U_3 \subseteq U_1 \cap U_2$ точки z_0 они тождественны. Ростками голоморфных функций в точке z_0 называются классы эквивалентности функций, определенных и голоморфных в открытых множествах, содержащих z_0 . Две функции, голоморфные в открытых окрестностях z_0 , совпадают в некотором поликруге $P = \{z: |z_k - z_{0k}| < r_k \in \mathbb{R}_+ \setminus \{0\}, 1 \leq k \leq n\}$ тогда и только тогда, когда они имеют одно и то же тейлоровское разложение в точке z_0 . Поэтому \mathcal{H}_n изоморфно кольцу сходящихся степенных рядов. Сходимость ряда означает, что существует открытый поликруг P , в котором ряд сходится. Росток, порожденный функцией f , обозначаем \widehat{f} . Сложение и умножение ростков определяются их представителями: $\widehat{f}_1 + \widehat{f}_2$ — росток, порожденный функцией $f_1 + f_2$, а росток $\widehat{f}_1 \cdot \widehat{f}_2$ порожден функцией $f_1 \cdot f_2$. Кольцо \mathcal{H}_n нётерово. Справедливо следующее утверждение [87, с. 44].

ТЕОРЕМА 8. *Для любого идеала J кольца \mathcal{H}_n можно указать:*

(I) *в некоторой открытой окрестности $U \subseteq \mathbb{C}^n$ точки z_0 конечное множество голоморфных функций h_1, \dots, h_r с ростками в точке z_0 из J ;*

(II) (базис векторов в пространстве \mathbb{C}^n и) последовательность открытых поликругов $\{P_i, i \geq 1\}$ с центром в точке z_0 и радиусами, монотонно стремящимися к нулю ($P_1 \subset U$, $r_k = r_k(i) > r_k(i+1) > 0$);

(III) числа $\varrho_i > 0$, $i \geq 1$, со следующим свойством: для каждой голоморфной в поликруге P_i функции h с ростком $\hat{h} \in J$ существуют такие голоморфные в P_i функции $\alpha_1, \dots, \alpha_r$, что в P_i имеет место разложение

$$h(z) = \sum_{j=1}^r \alpha_j(z) h_j(z), \quad \|\alpha_j\|_{P_i} = \sup_{z \in P_i} |\alpha_j(z)| \leq \varrho_i \|h\|_{P_i} \forall j.$$

При переходе к первоначальному базису пространства \mathbb{C}^n вместо поликругов P_i получим последовательность окрестностей U_i точки z_0 .

СЛЕДСТВИЕ. Пусть \mathcal{F} — семейства функций, голоморфных в открытой окрестности U точки $z_0 \in \mathbb{C}^n$. Тогда можно указать (открытый) поликруг $P \subseteq U$ с центром в z_0 и набор функций $f_1, \dots, f_N \in \mathcal{F}$, обладающие следующим свойством: для каждой $f \in \mathcal{F}$ существуют такие голоморфные в поликруге P функции $\alpha_1, \dots, \alpha_N$, что в P справедливо представление

$$f(z) = \alpha_1(z) f_1(z) + \dots + \alpha_N(z) f_N(z).$$

В поликруге P множество общих нулей функций $f \in \mathcal{F}$ совпадает с множеством общих нулей некоторого конечного подмножества семейства \mathcal{F} .

3. Число определяющих функций. Пусть $\{f_\alpha\}_{\alpha \in I}$ — произвольное семейство функций, голоморфных в открытом множестве $\Omega \subseteq \mathbb{C}^n$. Тогда множество их общих нулей Z есть аналитическое подмножество в Ω , причем существуют такие голоморфные в Ω функции g_0, \dots, g_n ($g_i \in \mathcal{O}(\Omega)$), что множество их общих нулей совпадает с множеством Z [83, с. 54].

Схема доказательства следующая. Пусть Ω_i — связные компоненты Ω , не принадлежащие Z , и $a_i \in \Omega_i \setminus Z$ — произвольно выбранные точки. Для каждого i найдется функция f_{α_i} , такая что $f_{\alpha_i}(a_i) \neq 0$. Представим Ω в виде такого счетного объединения $\Omega = \bigcup D_j$, что D_j — ограниченные открытые множества, $D_j \subset D_{j+1}$, $K_j = \overline{D_j} \subset \Omega$, и для каждого компакта $K \subset \Omega$ найдется s из условия $K \subset K_s$. Подберем индукцией по j числа c_j так, чтобы выполнялись следующие два неравенства:

$$\begin{aligned} |c_j f_{\alpha_j}(z)| &< 2^{-j} \quad \forall z \in K_j, \quad \forall i \leq j, \\ \left| \sum_{k=1}^j c_k f_{\alpha_k}(a_i) \right| &> 2^{-1} |c_i f_{\alpha_i}(a_i)|. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ряд $\sum c_i f_{\alpha_i}$ равномерно на компактах сходится в Ω к голоморфной функции, которую обозначим g_n . По построению выполнено

$$g_n(a_i) \neq 0 \quad \forall i \Rightarrow \dim(Z_{g_n} \cap \Omega_i) < n,$$

где множество Z_{g_n} — нули g_n в Ω , $\Omega \not\subset Z$. Остальные функции g_{n-1}, \dots, g_0 строятся в [83] по индукции в форме (счетных) линейных комбинаций некоторых функций f_α аналогичным образом: $g_s|_Z \equiv 0$ и все неприводимые компоненты множества $Z_{g_n} \cap \dots \cap Z_{g_s}$ размерности $\geq s$ в Ω принадлежат Z . Множество общих нулей g_0, \dots, g_n совпадает с Z . Отметим, что строится целое семейство наборов из $n+1$ голоморфных функций.

2.3. Наблюдение по конечному числу проекций

Остановимся вначале на линейных операторах (2.3):

$$\varphi(x_T) = \langle k, y \rangle_{L_2}, \quad x_T = x(T) \in U_T, \quad L_2 = L_2[0, T], \quad \vartheta = T, \quad m = 1.$$

С учетом прикладного характера задачи наблюдения допустимые весовые функции $k(\cdot)$ обработки измерений $y(\cdot)$ считаем кусочно непрерывными на отрезке времени $[0, T]$. Функционалы $y(\cdot) \mapsto \langle k, y \rangle$ и сами числа (моменты) $\langle k, y \rangle$ будем называть проекциями. С вычислительной точки зрения важно иметь конечномерное представление функции $y(\cdot)$. Можно ли подобрать такие $k_1(\cdot), \dots, k_p(\cdot)$, чтобы сужение $y(\cdot)$ до значений конечного числа функционалов $J_i[y(\cdot)] = \langle k_i, y \rangle_{L_2}$ не приводило к потере информации об искомом $x(T)$? Имеется в виду взаимно однозначное соответствие

$$y(\cdot; x_T, T) \leftrightarrow (J_1[y(\cdot)], \dots, J_p[y(\cdot)]), \quad x_T = x(T) \in U_T.$$

В случае успеха «запоминание» $y(\cdot)$ сводится к интегрированию функций $k_i(t)y(t)$ по мере поступления измерений $y(t)$, что сравнительно легко осуществляется техническими средствами. Иной акцент вопроса: возможна ли ситуация, когда пара (f, g) наблюдаема (инъективно отображение $x_T \mapsto y(\cdot)$), но по конечному числу проекций $\langle k_i, y \rangle$ однозначно определять x_T невозможно? Здесь функции $k_i(\cdot)$, $1 \leq i \leq p$, фиксируются одни и те же для всех возможных $y(\cdot)$, $x_T \in U_T$. Если указанные наборы $k_i(\cdot)$ существуют, как выбрать по возможности минимальным p ? Пусть $k(\cdot)$ фиксирована. Цепочка $x_T \mapsto y(\cdot) \mapsto \langle k, y \rangle$ порождает функцию $\varphi(x_T) = \langle k, y \rangle$. Как дать аналитическое описание $\varphi(\cdot)$? Важен и в определенном смысле обратный вопрос. Обычно измеряется часть фазовых координат, требуется лишь восстанавливать оставшиеся или, более общо, значения заданных функций $\varphi(x_T)$. Как для заданной функции φ подобрать k , чтобы выполнялось представление (2.3) с требуемой точностью? Изложим некоторые результаты в случае аналитичности по фазовым переменным.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1. Функцию $\varphi: U_T \rightarrow \mathbb{R}$ назовем наблюдаемой в множестве $M \subseteq U_T$, если существует функционал Λ из условия $\varphi(x) = \Lambda[y(\cdot)]$, где $x = x_T \in M$, $y(\cdot) = y(\cdot; x_T, T)$.

Такие функции φ будем также называть *наблюдаемыми компонентами* пары (f, g) . Наблюдаемость φ в M означает, что ее значения $\varphi(x)$ на неизвестном априори фазовом векторе $x = x(T)$ однозначно восстанавливаются по доступной в результате измерений информации $y(\cdot; x, T)$, если дополнительно известно включение $x \in M$. Наблюдаемость пары (f, g) эквивалентна наблюдаемости всех координат $\varphi(x) = x_i$, $1 \leq i \leq n$, в области U_T . Когда исследуется наблюдаемость функции φ в M и φ задана лишь на подмножестве N ($M \subseteq N \subseteq U_T$), то считаем ее доопределенной в $U_T \setminus N$ произвольно. Обозначим через $\Phi(M)$ множество всех наблюдаемых в M функций φ . Очевидно, $\Phi(N) \subseteq \Phi(M)$ при $M \subseteq N$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2. *Базисом множества $\Phi(M)$ наблюдаемых в множестве M функций назовем такую конечную совокупность $\varphi_i \in \Phi(M)$, $1 \leq i \leq p$, что имеет место функциональная зависимость*

$$\varphi(x) = F_\varphi[\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)] \quad \forall \varphi \in \Phi(M), \quad \forall x \in M.$$

В записи F_φ индекс отражает зависимость функции F от φ . Множество $\Phi(M)$ является нелинейной (функциональной) оболочкой базисных наблюдаемых функций. Вычислив по измерениям $y(\cdot; x, T)$ ($x \in M$) значения $\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)$, дополнительной информации о неизвестном векторе $x = x(T)$ из $y(\cdot)$ уже извлечь невозможно. Наблюдаемость (f, g) в $M \subseteq U_T$ означает биекцию $(\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)) \leftrightarrow x \in M$. Если последним свойством обладает один из базисов, то это же справедливо и для любого другого (при условии их существования). Действительно, пусть Λ_i — функционалы, соответствующие базисным $\varphi_i \in \Phi(M)$ согласно определению 1, $\{k_i, i \geq 1\}$ — полная в $L_2 = L_2[0, T]$ система, т. е. $\{\langle \phi, k_i \rangle, i \geq 1\} \leftrightarrow \phi(\cdot) \in L_2$. Тогда

$$\psi_i \in \Phi(U_T) \subseteq \Phi(M), \quad \psi_i(x) \equiv \langle k_i, y(\cdot; x, T) \rangle, \quad x \in U_T.$$

Знак тождества \equiv используем также в смысле равенства по определению в зависимости от контекста. Базисность означает, что

$$\psi_i(x) = F_i[\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)] \quad \forall i \geq 1, \quad \forall x \in M.$$

Поэтому по значениям $\varphi_i(x) = \Lambda_i[y(\cdot; x, T)]$, $1 \leq i \leq p$, числа $\psi_i(x)$, $i \geq 1$, определяются однозначно. В силу полноты системы $\{k_i, i \geq 1\}$ имеем

$$(\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)) \leftrightarrow y(\cdot; x, T), \quad x \in M,$$

и вместо функций $y(\cdot)$ можно оперировать векторами $(\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x))$, $x \in M$. Эти же функции φ_i образуют базис и множеств $\Phi(N)$ $\forall N \subseteq M$.

Функционалы Λ_i в определении 1 могут быть различной природы, в частности, $\Lambda_i[y(\cdot)] = y(t_i)$, $\Lambda_i[y(\cdot)] = y^{(i)}(t_*)$. Ограничимся пока классом

линейных интегральных операций обработки измерений $\Lambda[y(\cdot)] = \langle k, y \rangle$. Очевидно, функции $\psi(x) = \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle$ наблюдаемы в любом подмножестве области U_T , т.е. $\psi \in \Phi(M) \forall M \subseteq U_T$. При необходимости класс допустимых весовых функций $k(\cdot)$ можно расширить до пространства L_2 .

ТЕОРЕМА 9. Пусть система наблюдения (f, g) вещественная аналитическая: $f \in C^\omega(U, \mathbb{R}^n)$, $g \in C^\omega(U, \mathbb{R})$. Тогда для любого множества M с компактным замыканием в области U_T ($M \Subset U_T$) из произвольной полной в $L_2[0, T]$ системы допустимых весовых функций $\{k_i, i \geq 1\}$ можно выделить такие $k_{i_\nu}(\cdot)$, что базис множества $\Phi(M)$ образуют компоненты

$$\varphi_\nu: U_T \rightarrow \mathbb{R}, \quad \varphi_\nu(x) \equiv \langle k_{i_\nu}, y(\cdot; x, T) \rangle, \quad 1 \leq \nu \leq p.$$

Доказательство. Рассмотрим в области $U_T \times U_T$ функции

$$\Delta\psi_i(x^1, x^2) = \psi_i(x^1) - \psi_i(x^2) = \langle k_i, y(\cdot; x^1, T) - y(\cdot; x^2, T) \rangle, \quad x^j \in U_T.$$

Включение $\psi \in C^\omega(U, \mathbb{R})$ означает, что функция ψ в некоторой окрестности каждой точки области U представима сходящимся степенным рядом. По теореме Пуанкаре решение $x(t; x, T)$ аналитическим образом зависит от начальных данных $x = x(T)$. Поэтому (см. [87, стр. 14]) функции $\Delta\psi_i$ аналитичны в $U_T \times U_T$. В силу леммы Абея о сходимости степенных рядов можем считать, что функции $\Delta\psi_i$ заданы и аналитичны (голоморфны) в $W = U_T^c \times U_T^c \subseteq \mathbb{C}^{2n}$, где комплексная область U_T^c является достаточно малой окрестностью U_T в \mathbb{C}^n . Это продолжение можно задать формулой

$$\Delta\psi_i(z^1, z^2) = \langle k_i, y(\cdot; z^1, T) - y(\cdot; z^2, T) \rangle, \quad z^j \in U_T^c.$$

Смысл записи $y(\cdot; z, T)$, $z \in U_T^c$, сохраняется, поскольку решения векторного дифференциального уравнения $\dot{x} = f(x)$ можно рассматривать и при комплексных условиях Коши $x(T) = z \in U_T^c \subseteq \mathbb{C}^n$. Продолжимость таких решений на отрезок времени наблюдения $[0, T]$ гарантируется для достаточно малой комплексной окрестности U_T^c исходной области $U_T \subseteq \mathbb{R}^n$. Обычно продолжение функций f_i, g в окрестность $U^c \supset U$ в \mathbb{C}^n определяется тем, что f_i, g суть композиции аналитических элементарных функций.

Обозначим через Z_i множество нулей функции $\Delta\psi_i$ в области W . Тогда (см. 2.2) общие нули $\Delta\psi_i$ образуют аналитическое подмножество $Z = \bigcap_{j=1}^\infty Z_j$ в области W и существуют такие номера i_1, \dots, i_p , что

$$Z \cap (M \times M) = \left(\bigcap_{\nu=1}^p Z_{i_\nu} \right) \cap (M \times M).$$

Из конечного числа равенств $\Delta\psi_{i_\nu}(x^1, x^2) = 0$ для $1 \leq \nu \leq p$, $x^j \in M$ следует $\Delta\psi_i(x^1, x^2) = 0$, $i \geq 1$, и в силу полноты системы $\{k_i, i \geq 1\}$

получаем равенство $y(\cdot; x^1, T) = y(\cdot; x^2, T)$. Отсюда $\forall x \in M$

$$\begin{aligned} (\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)) &= (\langle k_{i_1}, y \rangle, \dots, \langle k_{i_p}, y \rangle) \leftrightarrow y(\cdot; x, T), \\ \varphi(x) &= \Lambda[y(\cdot; x, T)] = F_\varphi[\varphi_1(x), \dots, \varphi_p(x)], \quad \forall \varphi \in \Phi(M). \end{aligned}$$

Согласно определению φ_i образуют конечный базис $\Phi(M)$. \square

Требование полноты $\{k_i\}$ в L_2 можно ослабить: достаточно

$$\{\langle k_i, y(\cdot; x, T) \rangle, i \geq 1\} \leftrightarrow y(\cdot; x, T), \quad x \in U_T,$$

т. е. полноты на множестве $\mathcal{Y} = \{y(\cdot) | x(T) \in U_T\}$. Можно учесть ограничения реализации весовых функций $k_i(\cdot)$ ($|k_i(t)| \leq \bar{k}, \dots$). Число базисных проекций p зависит не только от f, g, M , но и от выбора системы $\{k_i, i \geq 1\}$.

Проблему поиска базиса наблюдаемых компонент пары (f, g) можно сформулировать в алгебраических терминах. Рассмотрим в кольце $\mathcal{O}(W)$ голоморфных в области $W = U_T^c \times U_T^c \subseteq \mathbb{C}^n$ функций идеал, порожденный функциями из множества $\{\Delta\psi_i, i \geq 1\}$. Элементы этого идеала — конечные линейные комбинации функций $\Delta\psi_i$ с коэффициентами из кольца $\mathcal{O}(W)$. Конечный базис этого идеала, когда он существует, и определяет номера базисных проекций $\langle k_i, y \rangle$ для множества $M = U_T$ ($\Rightarrow \forall M \subseteq U_T$). В частности (следствие [87, с. 50], см. 2.2), $\forall \bar{x} \in U_T$ существует окрестность

$$P_\varepsilon = \{z \in \mathbb{C}^n : \|z - \bar{x}\| = \max_i |z_i - \bar{x}_i| < \varepsilon\} \subseteq U_T^c \quad (P_\varepsilon \cap \mathbb{R}^n \subseteq U_T)$$

и конечный набор функций $\Delta\psi_{i_1}, \dots, \Delta\psi_{i_q}$ из условий: $(z^1, z^2) \in P_\varepsilon \times P_\varepsilon$,

$$\Delta\psi_j(z^1, z^2) = \sum_{\nu=1}^q \alpha_{j\nu}(z^1, z^2) \Delta\psi_{i_\nu}(z^1, z^2), \quad j \geq 1, \quad \alpha_{j\nu} \in \mathcal{O}(P_\varepsilon \times P_\varepsilon).$$

Тогда

$$\begin{aligned} [\Delta\psi_{i_\nu}(x^1, x^2) = 0, 1 \leq \nu \leq q, x^j \in M = P_\varepsilon \cap U_T] &\Rightarrow \\ &\Rightarrow [\Delta\psi_i(x^1, x^2) = 0, i \geq 1] \Rightarrow y(\cdot; x^1, T) = y(\cdot; x^2, T). \end{aligned}$$

Базисом множества $\Phi(M)$ будут функции $\varphi_\nu(x) = \psi_{i_\nu}(x) = \langle k_{i_\nu}, y(\cdot; x, T) \rangle$:

$$(\varphi_1(x), \dots, \varphi_q(x)) \leftrightarrow y(\cdot; x, T), \quad x \in M = P_\varepsilon \cap U_T.$$

Если нет ограничений на весовые функции обработки измерений (в смысле включения $k(\cdot) \in \{k_i\}$), то результат можно усилить ($M = U_T, p = 2n + 1$).

ТЕОРЕМА 10. Пусть $f \in C^\omega(U, \mathbb{R}^n)$, $g \in C^\omega(U, \mathbb{R})$ и $\{k_i, i \geq 1\}$ — произвольная полная в L_2 система непрерывных функций на отрезке $[0, T]$. Тогда существует семейство наборов из $2n+1$ функций $\{r_i(\cdot)\}$, для которых наблюдаемые компоненты $\varphi_i(x) = \langle r_i, y(\cdot; x, T) \rangle$, $0 \leq i \leq 2n$, образуют базис множества $\Phi(U_T)$ (и $\Phi(M) \forall M \subseteq U_T$). Каждая $r_j(\cdot)$ представима равномерно сходящимся на $[0, T]$ рядом по элементам системы $\{k_i\}$.

Доказательство. Применим результат п. 2.2.3 к семейству голоморфных в области $\Omega = W = U_T^c \times U_T^c \subseteq \mathbb{C}^{2n}$ функций

$$\Delta\psi_i : W \rightarrow \mathbb{C}, \quad \Delta\psi_i(z^1, z^2) = \psi_i(z^1) - \psi_i(z^2), \quad i \geq 1.$$

Они определяются аналитическим продолжением функций $\psi_i(x)$ из области U_T в достаточно малую окрестность (область) $U_T^c \supset U_T$ в \mathbb{C}^n :

$$\psi_i(z) = \langle k_i, y(\cdot; z, T) \rangle, \quad z = x(T) \in U_T^c.$$

Коррекция составления линейных комбинаций состоит в том, что коэффициенты c_j (см. неравенства (2.5)) будем подбирать из условия

$$\begin{aligned} |c_j \Delta\psi_{\alpha_j}(z^1, z^2)| &= |\langle c_j k_{\alpha_j}, y(\cdot; z^1, T) - y(\cdot; z^2, T) \rangle| \leq \\ &\leq \|c_j k_{\alpha_j}\|_C \cdot \|y(\cdot; z^1, T) - y(\cdot; z^2, T)\|_{L_1} < 2^{-j} \quad \forall (z^1, z^2) \in K_j, \end{aligned}$$

сохраняя при этом второе определяющее c_j неравенство в (2.5). Эта модификация обеспечит не только сходимость ряда $\sum c_i \Delta\psi_{\alpha_i}$ в области W к голоморфной функции, но и сходимость ряда $\sum c_i k_{\alpha_i}$ в $C[0, T]$. Используя такие построения по индукции и обозначая суммы рядов через r_{2n}, \dots, r_0 , приходим к следующему утверждению. Множество общих нулей функций

$$q_i(z^1, z^2) = \langle r_i, y(\cdot; z^1, T) - y(\cdot; z^2, T) \rangle, \quad 0 \leq i \leq 2n,$$

в области W совпадает с $Z = \bigcap_{j=1}^{\infty} Z_j$ (Z_j — нули $\Delta\psi_j$ в W). В силу полноты системы $\{k_i, i \geq 1\}$ любые неравные на отрезке времени $[0, T]$ функции $y(\cdot; x^1, T) \neq y(\cdot; x^2, T)$, $x^j \in U_T$, имеют различный набор проекций:

$$\{\langle r_i, y(\cdot; x^1, T) \rangle\} \neq \{\langle r_i, y(\cdot; x^2, T) \rangle\}, \quad 0 \leq i \leq 2n.$$

Из взаимно однозначного соответствия

$$y(\cdot; x, T) \leftrightarrow (\varphi_0(x), \dots, \varphi_{2n}(x)), \quad x \in U_T, \quad \varphi_i(x) = \langle r_i, y(\cdot; x, T) \rangle,$$

следует базисность набора функций φ_i в множестве $\Phi(U_T)$. Удачных наборов $\{r_j\}$ бесконечно много: имеется определенный произвол в выборе систем $\{k_i\}$ и коэффициентов рядов для функций r_j . \square

Если брать $k_i(t) = t^i$, то можно построить $r_j(t)$ вещественными аналитическими в форме степенного ряда. Допустимо использование и разрывных $k_i(t)$, если доказывать сходимость рядов для $r_j(t)$ в пространстве L_2 .

Наблюдаемость пары (f, g) в множестве

$$M \subseteq U_T \quad (y(\cdot; x, T) \leftrightarrow x \in M)$$

характеризуется тем, что для полной в L_2 (на $\mathcal{Y} = \{y(\cdot)\}$) системы $\{k_i, i \geq 1\}$ множество общих нулей функций $\Delta\psi_i(x^1, x^2)$ в $M \times M$ совпадает с диагональю $\{(x, x) | x \in M\}$. Для базисных $r_j(\cdot)$ фазовый вектор $x_T \in M$ однозначно определяется по набору $2n + 1$ проекций $\mu_i = \langle r_i, y \rangle$. Если пара (f, g) не является полностью наблюдаемой, поиск базиса $\Phi(M)$, $M \subseteq U_T$, сохраняет прикладное значение, поскольку для «отслеживания» значений $u(x(t))$ заданной функции $u(x)$ по предыстории измерений на отрезке времени $[t - T, t]$ нет необходимости в промежуточном восстановлении полного фазового вектора $x(t)$. Если какая-либо из базисных весовых функций $k(\cdot)$ не удовлетворяет ограничениям реализации $|k(t)| \leq \bar{k} = \text{const}$, то вместо нее следует взять $\alpha k(\cdot)$ с достаточно малым множителем α . Важны лишь «проекции на направления».

2.4. Обобщения и замечания

В случае многомерных измерений $g : U \rightarrow \mathbb{R}^m$, $m > 1$, теоремы 9, 10 останутся без существенных изменений. Их можно переформулировать и в терминах задачи прогнозирования: по $y(\cdot)$ ($t \in \Theta$) определять $x_T \in U_T$ или лишь значения заданной функции $\varphi(x_T)$. В условиях теоремы единственности для аналитических функций имеет место биекция $y|_{[0, \vartheta]} \leftrightarrow y|_{[0, T]}$ и прогнозируемость эквивалентна наблюдаемости. В нестационарном случае $f = f(t, x)$, $g = g(t, x)$, когда требования гладкости по t могут быть значительно ослаблены, прогнозируемость влечет наблюдаемость, но не наоборот. Для допустимых весовых функций в операторах (2.3) следует полагать $k(t, y) = 0$, $t > \vartheta$. В доказательствах по существу использовалась только вещественная аналитичность функций $\langle k, y(\cdot; x, T) \rangle$ по данным Коши $x = x(T) \in U_T$. Для удобства считаем $\vartheta \leq T$, и тогда наблюдаемости будет соответствовать частный случай прогнозируемости ($\vartheta = T$).

Нестационарная задача прогнозирования. Рассмотрим систему

$$\dot{x} = f(t, x), \quad y = g(t, x), \quad (2.6)$$

заданную в области $\Omega = (t_1, t_2) \times U$, $[0, T] \subset (t_1, t_2)$. Вектор-функции f , g предполагаем непрерывными по совокупности переменных в Ω и веще-

ственными аналитическими по x в области $U \subseteq \mathbb{R}^n$ при каждом фиксированном значении $t \in (t_1, t_2)$. Считаем также, что выполняется

$$f = f^c|_{\Omega}, \quad g = g^c|_{\Omega}, \quad f^c(t, \cdot) \in \mathcal{O}(U^c), \quad g^c(t, \cdot) \in \mathcal{O}(U^c),$$

$$f^c \in C((t_1, t_2) \times U^c, \mathbb{C}^n), \quad g^c \in C((t_1, t_2) \times U^c, \mathbb{C}^m).$$

Иными словами, непрерывность по совокупности переменных сохраняется и при комплексных x . Область U^c — открытая окрестность U в \mathbb{C}^n . Эти условия обеспечивают существование, единственность решения задачи Коши и аналитичность по начальным данным [43]. Пусть для подобласти $U_T \subseteq U$ решения $x(\cdot; x, T)$, $x = x(T) \in U_T$, продолжимы на отрезок времени $[0, T]$. Тогда $\forall k(\cdot) \in L_2^m = L_2^m[0, T]$ функция $\psi(x) = \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle$ вещественная аналитическая в U_T (и голоморфная в области U_T^c — достаточно малой окрестности U_T в \mathbb{C}^n). Последнее свойство можно принять в качестве исходного предположения, выше приведены достаточные условия.

Пусть $\Phi_{\vartheta}(M)$ — множество прогнозируемых в $M \subseteq U_T$ функций:

$$\varphi \in \Phi_{\vartheta}(M) \Leftrightarrow \varphi(x) = \Lambda[y(\cdot; x, T)], \quad x \in M, \quad t \in \Theta.$$

Определение базисности конечного набора элементов остается без изменений. В последующих за ним рассуждениях считаем, что

$$y(\cdot) \in \mathcal{Y}_{\vartheta} = \{y(\cdot; x, T) : \Theta \rightarrow \mathbb{R}^m | x = x(T) \in U_T\}.$$

Класс допустимых весовых функций $k(\cdot)$ прежний — кусочно непрерывные на отрезке $[0, \vartheta]$. При $\vartheta < T$ доопределяем их нулем на $(\vartheta, T]$.

ТЕОРЕМА 11. *Для любого множества M с компактным замыканием в области U_T ($M \Subset U_T$) из произвольной полной в $L_2^m(\Theta)$ (на \mathcal{Y}_{ϑ}) системы допустимых вектор-функций $\{k_i, i \geq 1\}$ можно выделить такое конечное подмножество $\{k_{i_{\nu}}\}$, что прогнозируемые компоненты*

$$\varphi_{\nu}(x) = \langle k_{i_{\nu}}, y(\cdot; x, T) \rangle \quad (x \in U_T, 1 \leq \nu \leq p)$$

образуют базис множества $\Phi_{\vartheta}(M)$. Без ограничения $k \in \{k_i\}$ можно построить базис $\tilde{\varphi}_i(x) = \langle r_i, y(\cdot; x, T) \rangle$, $0 \leq i \leq 2n$, $x \in M = U_T$.

Замечание 1. В теоремах 9—11 можно считать $M = U_T$, если известно, что область U_T ограничена и решения с $x(T) \in U_T^+$ продолжимы на отрезок времени $[0, T]$. Подобласть $U_T^+ \subseteq U$ предполагаем содержащей замыкание \bar{U}_T . В качестве U_T^+ может оказаться \mathbb{R}^n , если $U = \mathbb{R}^n$ и решения с любыми начальными данными $x_T = x(T)$ продолжимы на отрезок $[0, T]$. Если степенной ряд по x для $y(\cdot; x, T)$ сходится в \mathbb{R}^n (равномерно по $t \in [0, T]$), то вследствие нётеровости кольца I_{2n} конечный базис существует и в $U_T = \mathbb{R}^n$.

Изложенные результаты интерпретируются как конечномерное представление множества выходов $\mathcal{Y}(\mathcal{Y}_\theta)$ в \mathbb{R}^p . Следует подчеркнуть, что операторы «вложения» имеют специальный вид (проекции $y(\cdot)$ в L_2^m) и не предполагается локальная наблюдаемость в области U_T по линейному приближению (как и ранговое условие наблюдаемости — см. краткий обзор [101]). Таким образом, «якобиан может вырождаться». В нестационарном случае (2.6) выход $y(\cdot)$ может быть недифференцируемой вектор-функцией по t .

Локальный базис по линейному приближению. Фиксируем фазовое состояние $x(T) \in U_T$. Заменой переменных, переходя к отклонениям, можно сделать движение и выход нулевыми. Пусть предварительно это сделано, обозначения менять не будем. Наблюдаемость пары (F, G) , где

$$F(t) = f_x(t, 0), \quad G(t) = g_x(t, 0), \quad f(t, 0) = 0, \quad g(t, 0) = 0,$$

$x(T) = 0 \in U_T$, влечет наблюдаемость пары (f, g) в достаточно малой окрестности нуля (см. [30, 53]). Выберем в сопряженной системе линейного приближения (2.2) n управлений k_i из условия $\mathcal{L}\{V_i(T), 1 \leq i \leq n\} = \mathbb{R}^n$. Это возможно в силу наблюдаемости (F, G) и двойственности в линейной теории управления и наблюдения. Убедимся, что матрица Якоби системы функций $w_i(x) = \langle k_i, y(\cdot; x, T) \rangle$, невырождена в нуле:

$$\begin{aligned} \det \partial_x (w_1(x), \dots, w_n(x))' \Big|_{x=0} &= \\ &= \det \int_0^T (k_1(\tau), \dots, k_n(\tau))' \partial_x g(\tau, x(\tau; x, T)) \Big|_{x=0} d\tau = \\ &= \det \int_0^T (k_1(\tau), \dots, k_n(\tau))' G(\tau) \partial_x x(\tau; x, T) \Big|_{x=0} d\tau = \\ &= \det \int_0^T \{\dot{W}'(\tau) + W'(\tau)F(\tau)\} \partial_x x(\tau; x, T) \Big|_{x=0} d\tau = \\ &= \det \left\{ W'(\tau) \partial_x x(\tau; x, T) \Big|_{x=0} \Big|_0^T - \int_0^T W'(\tau) \left(\partial_\tau \partial_x x(\tau; x, T) \Big|_0 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - F(\tau) \partial_x x(\tau; x, T) \Big|_0 \right) d\tau \right\} = \det W(T) \neq 0, \quad W = (V_1, \dots, V_n). \end{aligned}$$

По теореме об обратном отображении функции w_i образуют базис множества $\Phi(M)$ в окрестности нуля $M \subseteq U_T$, поскольку по значениям $w_i(x)$ определяется вектор $x \in M$, а значит и значения $\varphi(x) \forall \varphi \in \Phi(M)$.

Если $f = f(x)$, $g = g(x)$ — стационарные вещественные аналитические вектор-функции, то учет качественного поведения решений $x(\cdot; x, T)$ позволяет в определенных случаях по локальному базису множества $\Phi(M)$

установить глобальную наблюдаемость (f, g) . Действительно, пусть решения $x(\cdot; x, T)$, $x \in U_T$, продолжимы на полуось $[0, +\infty)$, фазовые траектории с течением времени попадают в область $M \subseteq U_T$ и в дальнейшем ее не покидают. Пусть для базиса w_i , $1 \leq i \leq p$, множества $\Phi(M)$ установлена инъективность отображения $x \mapsto (w_1(x), \dots, w_p(x))$, т.е. наблюдаемость (f, g) в M . Отсюда будет следовать глобальная наблюдаемость (f, g) в U_T . Если для некоторых различных x^1, x^2 из U_T выполнено $y(t; x^1, T) = y(t; x^2, T)$ на отрезке времени $t \in [0, T]$, то по теореме единственности для аналитических функций равенство справедливо для всех $t \geq 0$, в частности, $y(t; x^1, T) = y(t; x^2, T)$, $t \in [\tilde{t} - T, \tilde{t}]$, $\tilde{t} > T$. Вследствие стационарности вектор-функций f, g выполняется равенство

$$y(t; x(\tilde{t}; x^1, T), T) = y(t; x(\tilde{t}; x^2, T), T), \quad t \in [0, T].$$

При достаточно большом \tilde{t} различные векторы $x(\tilde{t}; x^i, T)$ принадлежат области M , в которой (f, g) наблюдаема. Полученное противоречие означает наблюдаемость пары (f, g) в области U_T . В частности, глобальная наблюдаемость стационарных аналитических систем с асимптотически устойчивым в целом положением равновесия следует из локальной.

Пример. Движение центра масс летательного аппарата (ЛА) на атмосферном участке траектории в вертикальной плоскости приближенно описывается следующей системой дифференциальных уравнений [52]:

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= -c_x(\alpha_{\text{ср}}) \frac{qS}{m} - g \sin \theta, & \frac{dL}{dt} &= v \cos \theta, \\ \frac{d\theta}{dt} &= c_y(\alpha_{\text{ср}}) \frac{qS}{mv} - g \cos \theta, & \frac{dh}{dt} &= v \sin \theta. \end{aligned}$$

Здесь v — величина скорости центра масс ЛА относительно Земли; θ — угол между вектором скорости и местным горизонтом; h — высота; L — дальность полета; $\alpha_{\text{ср}}$ — усредненный угол атаки; c_x, c_y — коэффициенты лобового сопротивления и подъемной силы; $q = \rho v^2/2$ — скоростной напор; ρ — плотность атмосферы; S — площадь миделевого сечения; g — ускорение свободного падения. В рамках простейшей модели считаем $\rho, S, g = \text{const}$. Если колебания угла атаки $\alpha(t)$ приближенно считать гармоническими ($\alpha = A \sin \omega t$), то, полагая $c_x = c_{x_0} + k\alpha^2$, $c_y = c_{y_0}\alpha$, принимают $\alpha_{\text{ср}} = A/\sqrt{2}$ при вычислении c_x и $\alpha_{\text{ср}} = 0$ при вычислении c_y ($c_y(\alpha_{\text{ср}}) = 0$).

Используя радиотехнические, оптические и инерциальные средства измерений, можно определять (оценивать) различные функции времени: $h(t)$, $L(t)$, $\dot{h}(t)$, $\dot{L}(t)$, ... Рассмотрим задачу прогнозирования: по измерениям на отрезке времени $\Delta = [0, \delta]$ вычислить фазовые переменные (или их часть) в момент времени $T > \delta$. Множество $M = \{(v_0, \theta_0, h_0, L_0)\}$ возможных

начальных данных при $t = 0$ считаем известным: $0 < h^- < h_0 < h^+$, $0 < L^- < L_0 < L^+$, $-\pi/2 < \theta^- < \theta_0 < \theta^+ < \pi/2$, $0 < v^- < v_0 < v^+$. Предполагаем величины T , $v^+ - v^-$, $h^+ - h^-$, $L^+ - L^-$ достаточно малыми.

Сосредоточимся на задаче прогнозирования переменных v, θ с учетом того, что правые части уравнений для v, θ не зависят от h, L .

1. Пусть $c_y(\alpha_{\text{ср}}) = 0$. Уравнения $\dot{v} = pgv^2 - g \sin \theta$, $\dot{\theta} = -g \cos \theta / v$ в переменных $v, z = -\sin \theta$ ($v > 0$, $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$, $p = c_x \rho S / (2mg) \neq 0$) примут вид

$$\dot{v} = -pgv^2 + gz, \quad \dot{z} = gv^{-1}(1 - z^2). \quad (2.7)$$

Единственным положением равновесия является $(\bar{v}, \bar{\theta}) = (1/\sqrt{p}, -\pi/2)$. В силу отрицательности собственных чисел матрицы линеаризованной системы положение равновесия асимптотически устойчиво. За рамки отрезка $[0, T]$ на полуось времени $t \in [0, +\infty)$ выходим лишь в целях анализа качественного поведения траекторий рассматриваемой системы дифференциальных уравнений (но не движения ЛА). Вследствие вещественной аналитичности наблюдаемость в окрестности положения равновесия влечет наблюдаемость во всей области притяжения и не зависит от δ . Любое решение $v(t), \theta(t)$ с начальными данными из $K = [v^-, v^+] \times [\theta^-, \theta^+]$ продолжимо на полуось $t \geq 0$ и $v(t) \rightarrow 1/\sqrt{p}$, $\theta(t) \rightarrow -\pi/2$. Используя это свойство, установим наблюдаемость в K переменных v, θ , т. е. возможность однозначного восстановления значений $v(T), \theta(T)$ ($(v_0, \theta_0) \in K$) по инерциальным измерениям $y(t) = \ddot{h}(t)$ (для определенности) на отрезке времени Δ .

Отметим, что если исключить вертикальный полет ($\theta \neq \pm\pi/2$ и $z \neq 0$), то после замены переменной $u = 1/z$ приходим к уравнению Бернулли

$$\frac{dv}{du} + \frac{p}{1-u^2}v^3 - \frac{1}{u(1-u^2)}v = 0.$$

Для $y = \ddot{h} = -gpv^2 \sin \theta = gpv^2 z - g$ матрица наблюдаемости линеаризованной в окрестности положения равновесия системы $((2.7), y)$

$$\frac{d\tilde{v}}{dt} = -2g\sqrt{p}\tilde{v} + g\tilde{z}, \quad \frac{d\tilde{z}}{dt} = -2g\sqrt{p}\tilde{z}, \quad \tilde{y} = -2g\sqrt{p}\tilde{v} + g\tilde{z},$$

где $\tilde{v} = v - 1/\sqrt{p}$, $\tilde{z} = z - 1$ ($|z| \leq 1$), невырождена. Следовательно, переменные v, z наблюдаемы по $y = \ddot{h}$ в некотором прямоугольнике $\{(v_0, z_0)\} = \Pi_\varepsilon = (1/\sqrt{p} - \varepsilon, 1/\sqrt{p} + \varepsilon) \times (1 - \varepsilon, 1)$, $\varepsilon > 0$. Для любых начальных данных $v_0 > 0$, $z_0 \in (-1, 1)$ выполнено включение $(v(t), \theta(t)) \in \Pi_\varepsilon$ для достаточно больших t . Поэтому переменные v, z наблюдаемы по $y = \ddot{h}$ на любом отрезке времени Δ в множестве начальных данных $\{(v_0, z_0)\} = (0, +\infty) \times (-1, 1)$. Переменные v, θ наблюдаемы и прогнозируемы по $y = \ddot{h}$ в множествах $\{(v_0, \theta_0)\} = (0, +\infty) \times (-\pi/2, \pi/2)$,

$\{(v_0, \theta_0)\} = (0, +\infty) \times (-3\pi/2, -\pi/2)$. Отметим, что v, θ ненаблюдаемы по $y = \ddot{h}$ в сколь угодно малой окрестности точки $(1/\sqrt{p}, -\pi/2)$, иначе они были бы наблюдаемы в $(0, +\infty) \times (-3\pi/2, \pi/2)$, в то время как $y(t; v_0, \theta_0) = y(t; v_0, -\theta_0 - \pi)$, $\theta_0 \in (-\pi/2, \pi/2)$.

Оценку областей наблюдаемости удобно проводить по производным y . Например, рассмотрим матрицу Якоби $J = \partial(y, \dot{y})/\partial(v, z)$, $y = \ddot{h}$. Графики функций $z = pv^2$, $z = 0$, $z = (-pv^2 \pm \sqrt{p^2v^4 + 3})/3$ разбивают множество $\{(v, z)\} = (0, +\infty) \times (-1, 1)$ на области, в которых матрица J является P , N , $(P - N)$, $(N - P)$ -матрицей. Следовательно, в каждой прямоугольной подобласти указанных областей система уравнений

$$gpv^2z - g = y(s), \quad pg^2[-2pv^3z + vz^2 + v] = \dot{y}(s)$$

однозначно разрешима по $v = v(s)$, $z = z(s)$, $s \in \Delta$. Аналогично устанавливается наблюдаемость по $y = \ddot{L}$ в $\{(v_0, \theta_0)\} = (0, +\infty) \times (-\pi/2, \pi/2)$: матрица Якоби $\partial(y, \dot{y})/\partial(-v, \theta)$ является $(P - N)$ -матрицей в достаточно малом прямоугольнике $P_\varepsilon = (1/\sqrt{p} - \varepsilon, 1/\sqrt{p} + \varepsilon) \times (-\pi/2, -\pi/2 + \varepsilon)$, $\varepsilon > 0$.

Установим наблюдаемость и прогнозируемость v, θ, h, L по измерениям расстояния до ЛА. Обозначим $y = d^2/2 = (h^2 + L^2)/2$. Выпишем выражения функции y и ее первых производных через фазовые переменные v, θ, h, L :

$$\begin{aligned} y &= 0.5(h^2 + L^2), \quad \dot{y} = vh \sin \theta + vL \cos \theta, \\ \ddot{y} &= g(-pv^2 \sin \theta - 1)h - gpv^2L \cos \theta + v^2, \\ y^{(3)} &= g^2(2p^2v^3 \sin \theta + pv + pv \sin^2 \theta)h - 3gpv^3 \\ &\quad + g^2(2p^2v^3 \cos \theta + pv \sin \theta \cos \theta)L - 3gv \sin \theta. \end{aligned}$$

Обозначим через \tilde{J} матрицу Якоби (при $v = 1/\sqrt{p}$, $\theta = -\pi/2$):

$$\frac{\partial(y, -\ddot{y}, -\dot{y}, y^{(3)})}{\partial(L, \theta, h, v)} = \begin{pmatrix} L & 0 & h & 0 \\ 0 & gL & 0 & -2[1 + gph]/\sqrt{p} \\ 0 & -L/\sqrt{p} & 1/\sqrt{p} & h \\ 0 & Lg^2\sqrt{p} & 0 & -4pg^2h - 6g \end{pmatrix}.$$

Для любых положительных l_1, l_2 существует такое $l < 0$, что все главные миноры \tilde{J} (с одинаковыми наборами номеров строк и столбцов) положительны и \tilde{J} является P -матрицей в области $l_1 < L < l_2$, $h < l$. Множество $\{L(t) | t \geq 0, L_0 \in [L^-, L^+], (v_0, \theta_0) \in K\}$ ограничено сверху некоторой константой \tilde{L} , так как $\dot{L} = v \cos \theta$, $|\dot{L}| \leq v$, $v(t) \rightarrow 1/\sqrt{p}$. В силу компактности

множества M найдется $\varepsilon > 0$, для которого $\partial(y, -\ddot{y}, -\dot{y}, y^{(3)})/\partial(L, \theta, h, v)$ будет P -матрицей в некотором прямоугольнике $\{(v, \theta, h, L)\}$:

$$1/\sqrt{p} - \varepsilon < v < 1/\sqrt{p} + \varepsilon, \quad -\pi/2 < \theta < -\pi/2 + \varepsilon, \quad L^- \leq L \leq \tilde{L}, \quad h < l.$$

Здесь $l = l(L^-, \tilde{L}) < 0$ и отрицательные h рассматриваем только для установления самого факта наблюдаемости параметров модели на основе теоремы единственности для аналитических функций. Траектория любого решения $v(t), \theta(t)$ с начальными данными из M попадает в указанный прямоугольник, когда формально $t \rightarrow +\infty$. Следовательно, фазовый вектор (v, θ, h, L) является наблюдаемым на Δ и прогнозируемым на $[0, T]$ при $(v_0, \theta_0, h_0, L_0) \in M$. Полуось $t \rightarrow +\infty$ рассматривалась лишь во вспомогательных рассуждениях качественного характера. Если измерения зашумлены, то вычисление производных некорректно с вычислительной точки зрения и алгоритм восстановления фазовых переменных целесообразно строить на основе интегральных операторов прогнозирования (технические выкладки для рассматриваемого примера приведены в [109]).

2. Будем теперь считать, что $c_x(\alpha_{cp}) \neq 0$, $c_y(\alpha_{cp}) \neq 0$, т. е. параметры v, θ движения центра масс ЛА приближенно описываются уравнениями

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v^2 - g \sin \theta, \quad v \frac{d\theta}{dt} = \beta v^2 - g \cos \theta, \quad \gamma \equiv c_x(\alpha_{cp}) \frac{\rho S}{2m}, \quad \beta \equiv c_y(\alpha_{cp}) \frac{\rho S}{2m}.$$

Воспользовавшись заменой переменных $t \rightarrow t\sqrt{\beta g}$, $v \rightarrow v\sqrt{\beta/g}$, получим (не изменяя обозначений для переменных):

$$\frac{dv}{dt} = -pv^2 - \sin \theta, \quad v \frac{d\theta}{dt} = v^2 - \cos \theta, \quad p \equiv \frac{\gamma}{\beta} = \frac{c_x(\alpha_{cp})}{c_y(\alpha_{cp})}. \quad (2.8)$$

Единственным положением равновесия является $(\bar{v}, \bar{\theta}) = (q, -\arctg p)$, где $q \equiv (1 + p^2)^{-1/4}$. Оно соответствует нисходящему прямолинейному движению с постоянной скоростью. Переходя к отклонениям $\tilde{v} = v - \bar{v}$, $\tilde{\theta} = \theta - \bar{\theta}$, в качестве линейного приближения в окрестности $(\bar{v}, \bar{\theta})$ получаем систему

$$\frac{d\tilde{v}}{dt} = -2pq\tilde{v} - q^2\tilde{\theta}, \quad \frac{d\tilde{\theta}}{dt} = 2\tilde{v} - pq\tilde{\theta}.$$

Корни характеристического полинома имеют отрицательные вещественные части, что влечет асимптотическую устойчивость равновесия $(\bar{v}, \bar{\theta})$.

Линейная система наблюдаема, например, по линейному приближению $\ddot{h} = 2 + 2\tilde{v}/p + \dots$, $\ddot{L} = \tilde{\theta} + \dots$. Следовательно, исходная нелинейная система наблюдаема по $y = \ddot{h}$, $y = \ddot{L}$ в области притяжения положения равновесия.

При определении областей наблюдаемости можно использовать критерии взаимной однозначности «конечномерных» отображений. Пусть, например, измеряется высота полета: $y = h$. Рассмотрим матрицу Якоби

$$J = \frac{\partial(y, \dot{y})}{\partial(\theta, v)} = \begin{pmatrix} v \cos \theta & \sin \theta \\ v^2(-\sin \theta - p \cos \theta) & 2v(\cos \theta - p \sin \theta) \end{pmatrix}.$$

В открытом прямоугольнике $\Pi_1 = (0, +\infty) \times (-\pi/2, 0)$ матрица J является $(P - N)$ -матрицей, а в $\Pi_2 = (0, +\infty) \times (\pi/2, \pi)$ — N -матрицей. Отсюда следует наблюдаемость и прогнозируемость переменных v, θ в $\Pi_{1,2}$, а значит, и в $\{(v_0, \theta_0)\} = \Pi_1 \cup \Pi_2$ (вследствие различия знаков $\dot{y} = v \sin \theta$ в $\Pi_{1,2}$).

Система квадратичного приближения уравнений (2.8) в окрестности положения равновесия $(\bar{v}, \bar{\theta}) = (q, -\arctg p)$ имеет следующий вид:

$$\frac{d\tilde{v}}{dt} = -2pq\tilde{v} - q^2\tilde{\theta} - p\tilde{v}^2 - 0.5pq^2\tilde{\theta}^2, \quad \frac{d\tilde{\theta}}{dt} = 2\tilde{v} - pq\tilde{\theta} + p\tilde{v}\tilde{\theta} - q^{-1}\tilde{v}^2 + 0.5q\tilde{\theta}^2.$$

Далее для построения интегральных операторов прогнозирования в рамках квадратичного приближения можно воспользоваться техникой сопряженных задач, которая последовательно излагается в следующих разделах.

3. СОПРЯЖЕННАЯ ЗАДАЧА УПРАВЛЕНИЯ

Изложенное позволяет перейти к исследованию интегральных операторов (2.3), не опасаясь «их неполной информативности». Вместо операторной связи функций φ и k необходимо уравнение, удобное в конструктивном плане. Рассмотрим в области $\Omega = (t_1, t_2) \times U$ систему наблюдения (2.6) и пока ослабим требования: $f, g, f_x, g_x \in C(\Omega)$ (компоненты вектор-функций и элементы матриц непрерывны). Поскольку отрезок времени наблюдения $[0, T] \subset (t_1, t_2)$ и область возможных конечных состояний $U_T = \{x(T)\} \subseteq U$ фиксированы, то далее построения достаточно проводить на пучках

$$W = \{(t, x) | t \in [0, T], x \in x(t; U_T, T)\}, \quad W_g = \{(t, y(t)) | t \in [0, T]\}.$$

Выберем в области $Q \supset W_g$ весовую функцию обработки измерений

$$k(\cdot, \cdot): Q \rightarrow \mathbb{R}, \quad Q = Q(k) \subset \mathbb{R}^{m+1}, \quad k, k_y \in C(Q).$$

Тогда функция

$$v(t, x) = \int_0^t k(\tau, y(\tau; x, t)) d\tau \quad (3.1)$$

будет класса $C^1(W)$ в силу гладкости решений дифференциальных уравнений по начальным данным $(t_0, x_0) = (t, x) \in W$.

Напомним обозначения: $x(t; U_T, T) = \{x(t) | x(T) \in U_T\}$, включение $k_y \in C(Q)$ означает непрерывность частных производных функции k по компонентам y , включение $v \in C^1(W)$ подразумевает, что функция v продолжается в область $W_+ \supset W$ и $v \in C^1(W_+)$. В качестве W_+ можно взять объединение интегральных кривых $\{t, x(t)\}$, соответствующих непродолжаемым решениям $x(\cdot; x_T, T)$ ($x_T \in U_T$), пока значения $(t, y(t))$ находятся в пределах области Q определения k . Если значения t ограничить отрезком $[0, T]$, то производные v_t при $t = 0, T$ понимаются как односторонние. В обозначениях производных помимо индексов переменных будем, когда это удобно, использовать символы операторов дифференцирования ∂, d .

ТЕОРЕМА 12. *Функция $v(t, x)$ является единственным гладким решением (класса C^1) линейного уравнения первого порядка*

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(t, x) = k(t, g(t, x)), \quad (t, x) \in W, \quad (3.2)$$

с нулевыми начальными данными $v(0, x) = 0, x \in U_0 = x(0; U_T, T)$.

Доказательство. Действительно, возьмем произвольную точку (t, x) из пучка W (значения t, x выбираются независимо) и решение $x(\tau)$ с начальными данными $x(t) = x$ ($\tau \in (-\varepsilon, t + \varepsilon)$, $\varepsilon = \varepsilon(t, x) > 0$). Тогда

$$L_f v(t, x) \equiv d_\tau v(\tau, x(\tau)) \big|_{\tau=t} = v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(t, x).$$

С другой стороны (с учетом конкретного представления (3.1)):

$$\begin{aligned} v(\tau, x(\tau)) &= \int_0^\tau k(s, y(s; x(\tau), \tau)) ds = \\ &= \int_0^\tau k(s, y(s; x(0), 0)) ds = \int_0^\tau k(s, y(s; x(t), t)) ds, \\ d_\tau v(\tau, x(\tau)) \big|_{\tau=t} &= k(t, y(t; x, t)) = k(t, g(t, x)). \end{aligned}$$

Единственность докажем от противного. Для разности \bar{v} двух решений получаем уравнение (3.2) с нулевой правой частью (уравнение первого интеграла). Значит, $\bar{v}(t, x(t)) \equiv \text{const}$. Множество W состоит из интегральных кривых на отрезке времени $[0, T]$, причем $\bar{v}(0, \cdot) = 0$. Поэтому справедливо $\bar{v}(t, x) = 0, (t, x) \in W$. \square

Смысл определения функции (3.1) и уравнения (3.2) в следующем. Если положить $t = T$ в (3.1), то получим интегральный оператор в правой части соотношения (2.3). Если он должен восстанавливать значения «нелинейной проекции» $\varphi(x_T)$, то к нулевым начальным данным для уравнения (3.2) добавляется граничное условие $v(T, x) = \varphi(x), x \in U_T$. Поэтому (3.2) можно

трактовать как уравнение переноса фазовой точки $v(t, \cdot)$ из нуля в φ за время T . Если функция k ($k, k_y \in C(Q)$) решает задачу о представлении (2.3), то функция v удовлетворяет уравнению (3.2) и краевым условиям

$$v(0, x) = 0, \quad x \in U_0 = x(0; U_T, T), \quad v(T, x) = \varphi(x), \quad x \in U_T.$$

Обратно, если выбор функции k приводит к решению граничной задачи, то подставляя в (3.2) вместо x любое решение $x(t; x_T, T)$, $x_T \in U_T$, и интегрируя полученное тождество по $t \in [0, T]$ (слева $\dot{v}(t, x(t))$), получаем представление (2.3). Итак, задача построения интегральных операторов (2.3) эквивалентна граничной задаче: $v(0, \cdot) = 0$, $v(T, \cdot) = \varphi$. Уравнение (3.2) линейно по паре (k, v) . Уместно провести аналогию с известным методом продолжения по параметру при решении систем уравнений. Пусть требуется решить систему $F(x) = 0$. Рассмотрим параметрическое семейство $H(t, x) = tF(x) + (1 - t)G(x)$, где $t \in [0, 1]$ — параметр, а уравнение $G(x) = 0$ легко решается. Пусть $x(t)$ является решением $H(t, x) = 0$. Тогда начальные данные $x(0)$ известны и нас интересует конечная точка траектории $x(1)$. Дифференцируя тождество $H(t, x(t)) \equiv 0$, выводим дифференциальное уравнение для $x(t)$, которое численно интегрируем. Соотношение (2.3) операторное. Уравнение (2.4) ((3.2)) позволяет двигаться к точке $v(T, \cdot) = \varphi$ локально по параметру t , начиная с нуля $v(0, \cdot) = 0$.

Замечание 1. Уравнение (3.2) достаточно рассматривать лишь на множестве W , состоящем из объединения возможных интегральных кривых ($x_T \in U_T$). Предположим, что решения $x(\cdot; x, t)$ с начальными данными $(t, x) \in V \equiv [0, T] \times \mathbb{U}$ ($U_T \subseteq \mathbb{U} \subseteq U$) продолжимы на $[0, t]$, фазовые кривые с $x_T \in U_T$ не покидают область \mathbb{U} и $\{(t, g(t, x)) | (t, x) \in V\} \subset Q$. Тогда в силу определения (3.1) выполнено включение $v \in C^1(V)$ и уравнение (3.2) можно рассматривать в прямом произведении $V = [0, T] \times \mathbb{U}$, что удобнее.

Замечание 2. Для задачи прогноза фазового состояния весовую функцию k ($k, k_y \in C(Q)$) подвергаем усечению $k(t, \cdot) = 0$, $t > \vartheta$. Кроме того, для линейных $k(t, y) = k'(t)y$ допускаем конечное число разрывов первого рода по времени t . Непрерывность функции v в представлении (3.1) сохранится, а уравнение (3.2) достаточно рассматривать вне конечного числа сечений $t = \vartheta$, $t = t_j$. Подобные уточнения для допустимых k будем опускать.

Остановимся на интерпретации (3.2) как линейной системы управления. Для этого удобно перейти к операторной форме:

$$\dot{V}(t) = -\mathcal{A}(t)V(t) + \mathcal{B}(t)K(t), \quad V(0) = 0, \quad (3.3)$$

$$\dot{V}(t) = v_t(t, \cdot), \quad K(t) = k(t, \cdot), \quad \mathcal{B}(t)K(t) = k(t, g(t, \cdot)),$$

$$V(t) = v(t, \cdot) : x(t; U_T, T) \rightarrow \mathbb{R}, \quad \mathcal{A}(t)V(t) = v_x(t, \cdot)f(t, \cdot).$$

Если нет проблем с продолжимостью решений, то (3.3) — линейная система управления «стандартного вида» в фазовом пространстве $C^1(\mathbb{U})$. В общем случае область определения фазового вектора $V(t) = v(t, \cdot)$ (как функции x) может изменяться при $t \in [0, T]$. Для выполнения (2.3) выбором $K(\cdot)$ следует решить задачу $V(T) = \varphi$ ($x \in U_T$, $x \in \mathbb{U}$). Таким образом, нас интересует множество достижимости сопряженной системы из нуля

$$\mathcal{D}_T = \{V(T) = v(T, \cdot)\} \subseteq C^1(U_T), \quad \mathcal{D}_T \subset \Phi(U_T).$$

Ограничение $|k(t, y)| \leq \bar{k}$ не рассматриваем: при необходимости можно использовать функцию k с числовым множителем при обработке измерений.

Управление системами с бесконечномерным фазовым пространством — популярная тема в общей теории систем и функциональном анализе. В данном случае имеется следующая специфика. Излишне исследовать полную управляемость (или ε -управляемость) бесконечномерной системы (3.3): для наблюдаемости пары (f, g) достаточно наличия в множестве достижимости \mathcal{D}_T таких элементов $w_i : U_T \rightarrow \mathbb{R}$, что выполняется

$$(w_1(x), \dots, w_p(x)) \leftrightarrow x \in U_T, \quad x = H[w_1(x), \dots, w_p(x)].$$

Если по постановке задачи требуется определять значения фиксированной функции $\varphi : U_T \rightarrow \mathbb{R}$ ($\varphi(x_T) = \Lambda[y(\cdot)]$), то достаточно установить включение $\varphi \in \mathcal{D}_T$, либо функциональную зависимость $\varphi = H_\varphi(w_1, \dots, w_p)$ в U_T :

$$\varphi(x(T)) = H_\varphi(\mu_1, \dots, \mu_p), \quad \mu_i = \int_0^T k_i(\tau, y(\tau)) d\tau.$$

В линейном случае, когда $f = F(t)x$, $y = G(t)x$, $k = k'(t)y$, наблюдаемые проекции состояния $h'x(T)$ ($U_T = \mathbb{R}^n$) описываются множеством достижимости $\{h = V(T)\}$ в силу (2.2), т. е. линейной оболочкой \mathcal{L} базисных векторов $V_i(T)$, $1 \leq i \leq p$, $p \leq n$. Управляемость (2.2) означает $\mathcal{L} = \mathbb{R}^n$,

$$\{V_i'(T)x, 1 \leq i \leq n\} \leftrightarrow x \in U_T(\mathbb{R}^n), \quad p = n.$$

При управлении (3.3) как сопряженной системой к (f, g) нас интересуют «нелинейные проекции» $\varphi(x_T) = v(T, x_T)$ и «полнота» не линейной, а функциональной оболочки наборов элементов множества достижимости. Как линейное пространство \mathcal{D}_T бесконечномерно, за исключением вырожденных случаев (например, f — линейна, g — полиномиальна). Даже если ограничиться $k(t, y) = k'(t)y$, то \mathcal{D}_T конечномерно лишь в случае конечномерности линейной оболочки $\mathcal{Y} = \mathcal{L}\{y(\cdot; x, T) : [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^m | x \in U_T\}$. Это следует из того, что в конечномерном случае сопряженное линейное пространство имеет ту же размерность, что и исходное.

ТЕОРЕМА 13. *Множество достижимости $\mathcal{D}_T = \{v(T, \cdot) | k(t, y) = k'(t)y\}$ сопряженной системы управления конечномерно тогда и только тогда, когда конечномерно $\mathcal{Y} = \mathcal{L}\{y(\cdot)\}$, причем $\dim \mathcal{D}_T = \dim \mathcal{Y}$.*

Доказательство. Пусть $\dim \mathcal{D}_T = p < +\infty$, $\{w_i = v_i(T, \cdot)\}$ — линейный базис множества достижимости \mathcal{D}_T , $w_i(x) = \langle k_i, y(\cdot; x, T) \rangle$. Тогда $\dim \mathcal{Y} = p$. Действительно, если найдутся линейно независимые вектор-функции $y^j = y(\cdot; x^j, T)$, где $x^j \in U_T$, $1 \leq j \leq \ell$, $\ell > p$, то для некоторых допустимых \tilde{k}_i матрица с элементами $a_{ij} = \langle \tilde{k}_i, y^j \rangle$ неособая. Например, при $\tilde{k}_i = y^i$. Но строки этой матрицы суть линейные комбинации строк

$$(w_i(x^1), \dots, w_i(x^\ell)) = \int_0^T k_i'(\tau) (y^1(\tau), \dots, y^\ell(\tau)) d\tau, \quad 1 \leq i \leq p < \ell.$$

Противоречие означает, что линейно независимых элементов в оболочке \mathcal{Y} может быть только $\ell \leq p$. В силу независимости w_1, \dots, w_p в U_T найдутся x^1, \dots, x^p из условия невырожденности матрицы с элементами $b_{is} = \langle k_i, y(\cdot; x^s, T) \rangle = w_i(x^s)$. В противном случае нетрудно доказать линейную зависимость w_1, \dots, w_p : достаточно рассмотреть плотное в U_T множество $\{x^i, i \geq 1\}$ и ненулевой вектор $\gamma \in \mathbb{R}^p$, ортогональный всем $(w_1(x^i), \dots, w_p(x^i))'$, $i \geq 1$. Тогда выполнено $\gamma_1 w_1 + \dots + \gamma_p w_p \equiv 0$ в области U_T . Но при $\ell < p$ столбцы матрицы $\{b_{is}\}$ окажутся зависимыми. Поэтому выполняются равенства $\ell = p$, $\dim \mathcal{Y} = p$.

Обратно, пусть исходным является предположение $\dim \mathcal{Y} = p$. Фиксируем базис y^1, \dots, y^p . Выберем k_i из условия $\langle k_i, y^j \rangle = \delta_{ij}$, где δ_{ij} — символ Кронекера. Тогда любой функционал $\langle k, y \rangle$ определяется значениями на базисных элементах y^j и представим на $\mathcal{L}\{y(\cdot)\}$ в виде линейной комбинации $\langle k, y \rangle = c_1 \langle k_1, y \rangle + \dots + c_p \langle k_p, y \rangle$, $\langle k, y^j \rangle = c_j$. Это означает, что функции $w_i = v_i(T, \cdot)$, определяемые k_i , образуют базис \mathcal{D}_T и $\dim \mathcal{D}_T = p$. \square

Для нелинейной задачи наблюдения (но линейной распределенной сопряженной задачи управления (3.3)) целесообразно использование понятия функциональной зависимости вместо линейной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 3. Базисом в $M \subseteq U_T$ множества достижимости \mathcal{D}_T назовем такую конечную совокупность элементов $w_i \in \mathcal{D}_T$, которая обеспечивает функциональную зависимость

$$w(x) = H_w[w_1(x), \dots, w_p(x)] \quad \forall x \in M, \forall w \in \mathcal{D}_T.$$

Сопряженная система (3.2), (3.3) управляема в множестве $M \subseteq U_T$, если базис w_i в M существует и $(w_1(x), \dots, w_p(x)) \leftrightarrow x \in M$.

В обозначении H_w индекс указывает на зависимость H от w . Достаточное условие существования набора w_i укажем позже. Свойство управляемости в $M \subseteq U_T$ (функциональная оболочка базисных w_i дает все функции от $x \in M$) не зависит от выбора базиса \mathcal{D}_T в M . Действительно, для полной в $L_2^m[0, T]$ системы $\{k_i, i \geq 1\}$ кусочно непрерывных вектор-функций определим элементы $v_i(T, \cdot) \in \mathcal{D}_T$, $v_i(T, x) = \langle k_i, y(\cdot; x, T) \rangle$, $x \in U_T$. «Коэффициенты Фурье» $\langle k_i, y \rangle$ однозначно определяются по значениям $w_j(x)$ в множестве M : $v_i(T, x) = H_i[w_1(x), \dots, w_p(x)]$. Поэтому справедливо $(w_1(x), \dots, w_p(x)) \leftrightarrow y(\cdot; x, T)$, $x \in M$. Для любого другого базиса \tilde{w}_i , $1 \leq i \leq q$, имеем биекцию $(w_1, \dots, w_p) \leftrightarrow (\tilde{w}_1, \dots, \tilde{w}_q)$, $x \in M$.

Приходим к обобщению двойственности в теории управления и наблюдения на нелинейный случай. Рассмотрим сразу нестационарный случай (2.6) и задачу прогнозирования (задаче наблюдения соответствует $\vartheta = T$). Вернемся к указанным выше предположениям вещественной аналитичности по фазовым переменным в (2.6). Тогда $\forall M$ с компактным замыканием в U_T из произвольной полной в $L_2^n(\Theta)$ системы кусочно непрерывных вектор-функций $\{k_i, i \geq 1\}$ можно выделить такие элементы $k_{i_\nu}(\cdot)$, $1 \leq \nu \leq p$, что функции

$$w_\nu(x) \equiv v_{i_\nu}(T, x) = \langle k_{i_\nu}, y(\cdot; x, T) \rangle, \quad x \in U_T,$$

образуют базис в M множества \mathcal{D}_T ($\vartheta < T \Rightarrow k(t, \cdot) = 0$, $t > \vartheta$). Без ограничения $k \in \{k_i, i \geq 1\}$ на отрезке времени $\Theta = [0, \vartheta]$ можно указать семейство наборов $\{k_j\}$ ($1 \leq j \leq p$, $p = 2n + 1$) из допустимых $k(\cdot)$, для которых элементы $w_j = v_j(T, \cdot)$ образуют базис \mathcal{D}_T в множестве $M = U_T$.

Сформулируем в компактной форме полученный результат. Предварительно напомним, что прогнозируемость функции $\psi: U_T \rightarrow \mathbb{R}$ в множестве $M \subseteq U_T$ означает возможность однозначного определения значений $\psi(x_T)$ по информации $y: \Theta \rightarrow \mathbb{R}^m$ и $x_T \in M$: $\psi(x_T) = \Lambda[y(\cdot)]$.

ТЕОРЕМА 14. *Множество $\Phi_\vartheta(M)$ прогнозируемых в $M \subseteq U_T$ функций описывается функциональной оболочкой $\mathcal{H}(M) = \{H(w_1, \dots, w_p)\}$ какого-либо базиса \mathcal{D}_T в M . Базис в U_T ($\Rightarrow \forall M \subset U_T$) существует: достаточно ограничиться линейными функциями $k(t, y) = k'(t)y$ и $p = 2n + 1$. Сужения элементов $\mathcal{H}(U_T)$ на множество M образуют совокупность $\Phi_\vartheta(M)$. Пара (f, g) прогнозируема в $M \subseteq U_T$ тогда и только тогда, когда сопряженная система (3.2) управляема в M .*

Множество достижимости \mathcal{D}_T зависит от длительности наблюдения T . Ограничение $\vartheta < T \Rightarrow k(t, \cdot) = 0$ ($t > \vartheta$) для задачи прогнозирования сужает множество \mathcal{D}_T в отличие от линейной стационарной модели. При $t > \vartheta$ функции $v(t, x)$ становятся первыми интегралами.

В стационарном линейном случае, когда $\dot{x} = Fx$, $y = Gx$, $k = k'(t)y$,

множество достижимости \mathcal{D}_T описывается линейной оболочкой столбцов матрицы управляемости $\mathcal{K} = (G', \dots, F^{n-1}G')$. Пусть для простоты $m = 1$, $f = f(x)$, $g = g(x)$, $\vartheta = T$, $k(t, y) = k(t)y$. Рассмотрим производные

$$L_f^0 g(x) = g(x), \quad L_f^{i+1} g(x) = \partial_x (L_f^i g(x)) \cdot f(x), \quad x \in U_T \quad (x \in U).$$

Производные выхода $y^{(i)}(t)$ равны $L_f^i g(x(t))$. Теоретически удобно исследовать разрешимость системы n уравнений $L_f^i g(x) = y^{(i)}(T)$ относительно $x = x_T \in U_T$. Применение критериев инъективности отображений из $M \subseteq \mathbb{R}^n$ в \mathbb{R}^n приводит к достаточным условиям наблюдаемости в M , но последовательное дифференцирование измерений практически неприемлемо. В этом смысле операторы (2.3) корректны: каждая операция интегрирования производится независимо от другой и происходит сглаживание измерений. В приложениях обычно компоненты f, g являются суперпозициями элементарных функций — тогда и $L_f^i g$ таковы. В операторных терминах (3.3) производные $L_f^i g = \mathcal{A}^i B$ ($\mathcal{A} = \partial_x(\cdot)f$, $B = g$, $BK(t) = k(t)g$) являются аналогом столбцов матрицы управляемости: для $(f, g) = (F, G)$ имеем $L_f^i g = GF^i x$, $F^{j-1}G'$ — j -й столбец \mathcal{K} . Используя разложение функции $y(t; x, T)$ в ряд по степеням $(t - T)$, получим представления

$$v(T, x) = c_0 + c_1 L_1(x) + c_2 L_2(x) + \dots, \quad c_i = \langle (\tau - T)^i, k \rangle / i!, \quad L_i = L_f^i g.$$

В общем случае разложения в ряд будут справедливы локально в U_T , для малых T или при ограничении $k(t) = 0$, $t \in [0, T - \varepsilon]$. Имеем дело со степенной проблемой моментов. Поэтому в общем случае базисные элементы $\mathcal{A}^i B = L_f^i g$ (соответствующие $c_j = 0$, $j \neq i$) не принадлежат \mathcal{D}_T . Дифференцирование выхода нельзя заменить интегральными операторами. Конечное (вообще говоря, локальное) разложение $v(T, x)$ по производным $L_i(x)$ возможно, но коэффициенты будут функциями x (см. § 6).

4. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МНОЖЕСТВА ДОСТИЖИМОСТИ \mathcal{D}_T

По построению элементы $v(T, \cdot) \in \mathcal{D}_T$ являются наблюдаемыми компонентами пары (f, g) в области U_T . Для их представления (аппроксимации) по заданной весовой функции интегральной обработки измерений $k(\cdot, \cdot)$ можно использовать технику степенных рядов.

4.1. Предположения и обозначения

Пусть в системе наблюдения (f, g) ($\dot{x} = f(t, x)$, $y = g(t, x)$) заданные в области $\Omega = (t_1, t_2) \times U \subseteq \mathbb{R}^{n+1}$ вектор-функции f, g размерностей n и m

продолжимы в $\Omega^c = (t_1, t_2) \times U^c \subseteq \mathbb{R} \times \mathbb{C}^n$, непрерывны в Ω^c и голоморфны по x . Область U^c является комплексной окрестностью U . Без ограничения общности считаем $[0, T] \subset (t_1, t_2)$, $0 \in U$, $f(t, 0) = 0$, $g(t, 0) = 0$. Эти предположения обеспечивают в прямоугольнике (с достаточно малыми $r_i > 0$)

$$[0, T] \times \Pi, \quad \Pi = \{x \in \mathbb{R}^n: |x_i| < r_i, \quad 1 \leq i \leq n\},$$

представление компонент вектор-функций f, g степенными рядами по фазовым переменным с непрерывными по t коэффициентами. Вследствие интегральной формулы Коши ряды сходятся $\forall x \in \Pi$ равномерно по $t \in [0, T]$:

$$f(t, x) = F(t)x + \sum_{i=2}^{\infty} f^{(i)}(t, x), \quad g(t, x) = G(t)x + \sum_{i=2}^{\infty} g^{(i)}(t, x). \quad (4.1)$$

Через $f^{(i)}, g^{(i)}$ обозначены однородные векторные полиномы степени i по переменному x . Открытый прямоугольник Π определяется условием

$$[0, T] \times \bar{P} \subset \Omega^c, \quad P = \{z \in \mathbb{C}^n: |z_i| < r_i, \quad 1 \leq i \leq n\}.$$

Относительно области $U_T \subset U$ предполагаем, что $0 \in U_T$ и решения $x(\cdot; x, T)$, $x \in U_T$, продолжимы на отрезок времени $[0, T]$.

Рассмотрим на пучке возможных интегральных кривых W сопряженную к (f, g) систему (3.2), ограничившись пока линейными весовыми функциями $k(t, y) = k'(t)y$. Решение $v(t, x)$ представимо в интегральной форме (3.1) и является вещественным аналитическим по $x \in x(t; U_T, T)$. Если рассмотреть определение функции $v(t, x)$ формулой (3.1) независимо от (3.2), то $v(t, \cdot) \in C^\omega$ на (открытом) множестве $\{x\}$ таких $x \in U$, для которых решение $x(\cdot; x, t)$ продолжимо на отрезок времени $[0, t]$.

В силу продолжимости вектор-функций f, g в Ω^c начальные данные $x = x(T)$ можно рассматривать из некоторой области $U_T^c \supset U_T$ в \mathbb{C}^n (достаточно малой комплексной окрестности U_T), для которой решения $x(\cdot; x, T)$ будут определены на $[0, T]$. Поскольку $x(t; U_T^c, T)$ — области, являющиеся сдвигом U_T^c вдоль траекторий векторного дифференциального уравнения, то они при всех $t \in [0, T]$ содержат некоторый общий открытый поликруг R с центром в нуле. Следовательно, функция $y(\tau; \cdot, t)$ (а значит и функции $v(t, \cdot) \forall k(\cdot) \in KC[0, T]$) голоморфна в достаточно малом поликруге R ($R \neq R(\tau, t, k)$, см. [43, 87]). Для вещественных значений вектора x

$$v(t, x) = \sum_{i=1}^{\infty} v^{(i)}(t, x), \quad x \in R \cap \mathbb{R}^n, \quad t \in [0, T], \quad (4.2)$$

где $v^{(i)}$ — однородный полином степени i по x с непрерывными по t коэффициентами (класса C^1 за исключением точек разрыва $k(t)$).

ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ. Пусть на отрезке времени $[0, T]$ в некотором достаточно малом параллелепипеде $\Pi = \{x \in \mathbb{R}^n : |x_i| < r_i\}$ имеют место разложения в степенные ряды (4.1), (4.2). Примем это в качестве исходных предположений для пары (f, g) . Выше приведены достаточные условия.

Введем необходимые обозначения. Пусть $\mathcal{P}^{(p)}$ — линейное пространство однородных полиномов степени p в \mathbb{R}^n ($0 \in \mathcal{P}^{(p)}$), $\mathcal{L}^{(p)}$ — линейное пространство p -линейных форм в $\mathbb{R}^n \times \dots \times \mathbb{R}^n$. Ограничимся вещественным случаем. В пространстве $\mathcal{L}^{(p)}$ введем отношение эквивалентности:

$$w_1^{(p)}(\cdot, \dots, \cdot) \sim w_2^{(p)}(\cdot, \dots, \cdot) \Leftrightarrow w_1^{(p)}(x, \dots, x) \equiv w_2^{(p)}(x, \dots, x). \quad (4.3)$$

Тогда любому элементу $w^{(p)}(\cdot) \in \mathcal{P}^{(p)}$ биективно соответствует класс эквивалентности p -линейной формы $w^{(p)}(\cdot, \dots, \cdot) \in \mathcal{L}^{(p)}$, для которой выполнено $w^{(p)}(x, \dots, x) = w^{(p)}(x)$, $x \in \mathbb{R}^n$. В каждом таком классе существует единственная симметрическая p -линейная форма $\tilde{w}^{(p)}$ [37]:

$$\tilde{w}^{(p)}(x_1, \dots, x_p) = [p!]^{-1} \sum_{\delta} w^{(p)}(x_{\delta(1)}, \dots, x_{\delta(p)}), \quad x_i \in \mathbb{R}^n.$$

Суммирование ведется по $p!$ перестановкам δ чисел $1, \dots, p$. В зависимости от контекста обозначаем нижним индексом как компоненту вектора, так и номер вектора, используя для записи вектора иной шрифт. Очевидно, выполняется $w^{(1)}(\cdot) = \tilde{w}^{(1)}(\cdot)$. Общий вид p -линейной формы:

$$w^{(p)}(x_1, \dots, x_p) = \sum_{j_1, \dots, j_p} w^{(j_1, \dots, j_p)} x_{1j_1} \cdot \dots \cdot x_{pj_p},$$

$$x_i = (x_{i1}, \dots, x_{in})' \in \mathbb{R}^n, \quad w^{(j_1, \dots, j_p)} = w^{(p)}(e_{j_1}, \dots, e_{j_p}).$$

Здесь $\{e_i\}$ — канонический базис \mathbb{R}^n , $1 \leq j_1 \leq n, \dots, 1 \leq j_p \leq n$.

Поставим в соответствие каждой p -линейной форме $w^{(p)}(\cdot, \dots, \cdot)$ вектор $W^{(p)} \in \mathbb{R}^{n^p}$, составленный из лексикографически упорядоченных коэффициентов $w^{(j_1, \dots, j_p)}$. По определению набор индексов (i_1, \dots, i_p) лексикографически предшествует набору (j_1, \dots, j_p) , если положительна первая из ненулевых разностей $j_1 - i_1, \dots, j_p - i_p$. Определим множество $\Theta^{(p)}$ кососимметрических векторов в \mathbb{R}^{n^p} (размерность n фиксирована):

$$\Theta^{(p)} = \{Q^{(p)} \in \mathbb{R}^{n^p} : Q^{(p)'} X^{(p)} \equiv 0, \quad x \in \mathbb{R}^n\},$$

$X^{(p)}$ — вектор из лексикографически упорядоченных мономов $x_{i_1} \cdot \dots \cdot x_{i_p}$, $x = (x_1, \dots, x_n)'$. При $p = 1$ $\Theta^{(1)} = \{0\}$, а в случае $p = 2$ вектор $Q^{(2)}$ получается развертыванием построчно в столбец кососимметрической матрицы. Компоненты $Q^{(p)}$, имеющие те же номера, что и отличающиеся лишь перестановкой индексов мономы в $X^{(p)}$, имеют нулевую сумму. Поэтому

$$W_1^{(p)} \sim W_2^{(p)} \Leftrightarrow w_1^{(p)} \sim w_2^{(p)} \Leftrightarrow (W_1^{(p)} - W_2^{(p)}) \in \Theta^{(p)}. \quad (4.4)$$

Множество симметрических, т. е. соответствующих симметрическим p -линейным формам $\tilde{w}^{(p)}(\cdot, \dots, \cdot)$, векторов $\tilde{W}^{(p)}$ обозначим через $\Omega^{(p)}$. Компоненты $\tilde{W}^{(p)}$, имеющие те же номера, что и отличающиеся лишь перестановкой индексов мономы в $X^{(p)}$, равны. Прямая сумма подпространств $\Theta^{(p)}$ и $\Omega^{(p)}$ совпадает с \mathbb{R}^{n^p} , $\Omega^{(1)} = \mathbb{R}^n$. Известно, что если p -линейному отображению $w^{(p)} \in \mathcal{L}^{(p)}$ соответствует вектор $W^{(p)} \in \mathbb{R}^{n^p}$ из лексикографически упорядоченных коэффициентов $w^{(i_1, \dots, i_p)}$, то p -линейной форме

$$(x_1, \dots, x_p) \mapsto w^{(p)}(Cx_1, \dots, Dx_p)$$

будет соответствовать вектор $C' \otimes \dots \otimes D' W^{(p)} \in \mathbb{R}^{n^p}$. Здесь C, \dots, D — матрицы размерности $n \times n$, \otimes — символ прямого произведения [51]:

$$C \otimes D = \begin{pmatrix} c_{11}D & \dots & c_{1n}D \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1}D & \dots & c_{nn}D \end{pmatrix}.$$

При этом $X^{(1)} = x = (x_1, \dots, x_n)'$, $X^{(p)} = x \otimes \dots \otimes x =$

$$= (x_1^p, x_1^{p-1}x_2, \dots, x_1^{p-1}x_n, x_1^{p-2}x_2x_1, \dots, x_1^{p-2}x_2x_n, \dots, x_n^p)'.$$

Техника прямого (тензорного, кронекерового) произведения матриц удобна при исследовании линейных матричных уравнений, в частности, матричного уравнения Ляпунова в теории устойчивости движения [51].

4.2. Линейные управления в сопряженной системе

Приравняем при $k(t, y) = k'(t)y$ в левой и правой частях линейного сопряженного уравнения однородные полиномы одинаковой степени $p \geq 1$:

$$v_t^{(p)}(t, x) + \sum_{i=1}^p v_x^{(i)}(t, x) \cdot f^{(p-i+1)}(t, x) = k'(t)g^{(p)}(t, x), \quad (4.5)$$

$$v^{(p)}(0, x) = 0, \quad f^{(1)}(t, x) = F(t)x, \quad g^{(1)}(t, x) = G(t)x.$$

При $p = 1$ $v^{(1)}(t, x) = V^{(1)'}(t)x$ и получаем сопряженную систему управления $\dot{V} = -F'V + G'k$ к линейному приближению (f, g) ($\dot{x} = Fx$, $y = Gx$). В терминах симметрических полилинейных форм (t — параметр) имеем

$$\begin{aligned} \tilde{v}_t^{(p)}(t, x, \dots, x) + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^i \tilde{v}^{(i)}(t, x, \dots, \tilde{f}^{(p-i+1)}(t, x, \dots, x), \dots, x) = \\ = k'(t) \tilde{g}^{(p)}(t, x, \dots, x). \end{aligned}$$

Номер j соответствует замене j -го вектора x на $\tilde{f}^{(\cdot)}$. В силу симметричности форм можно приравнять коэффициенты при мономах $x_{i_1} \cdot \dots \cdot x_{i_p}$:

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{V}}^{(p)}(t) + \sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^i E \otimes \dots \otimes \tilde{F}^{(p-i+1)'}(t) \otimes \dots \otimes E \right) \tilde{V}^{(i)}(t) = \\ = \tilde{G}^{(p)'}(t) k(t), \quad t \in [0, T], \quad p \geq 1. \end{aligned}$$

Здесь индекс j означает порядковый номер матрицы $\tilde{F}^{(p-i+1)'}$ в последовательности i прямых произведений, E — единичная матрица,

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{(s)'}(t) X^{(s)} &= \tilde{v}^{(s)}(t, x, \dots, x) = v^{(s)}(t, x), \\ \tilde{G}^{(s)}(t) X^{(s)} &= \tilde{g}^{(s)}(t, x, \dots, x) = g^{(s)}(t, x), \\ \tilde{F}^{(s)}(t) X^{(s)} &= \tilde{f}^{(s)}(t, x, \dots, x) = f^{(s)}(t, x), \\ \tilde{F}^{(1)} &= F^{(1)} = F(t), \quad \tilde{G}^{(1)} = G^{(1)} = G(t). \end{aligned}$$

Для вектора $V = (\tilde{V}^{(1)'}, \dots, \tilde{V}^{(p)'}, \dots)'$, $\tilde{V}^{(1)} = V^{(1)}$, получаем уравнение

$$\dot{V}(t) = -\mathcal{F}'(t)V(t) + \mathcal{G}'(t)k(t), \quad V(0) = 0, \quad (4.6)$$

где первые n строк матрицы \mathcal{F} , которая является верхней блочно треугольной, равны $(\tilde{F}^{(1)}, \tilde{F}^{(2)}, \dots, \tilde{F}^{(p)}, \dots)$, следующие n^2 строк определяются как

$$(0, \tilde{F}^{(1)} \otimes E + E \otimes \tilde{F}^{(1)}, \dots, \tilde{F}^{(p)} \otimes E + E \otimes \tilde{F}^{(p)}, \dots),$$

и так далее, $\mathcal{G} = (\tilde{G}^{(1)}, \dots, \tilde{G}^{(p)}, \dots)$. Система (f, g) запишется в виде

$$\dot{X} = \mathcal{F}(t)X, \quad y = \mathcal{G}(t)X, \quad X = (x', X^{(2)'}, \dots)'. \quad (4.7)$$

Формально при домножении бесконечной системы (4.6) на вектор X скалярно получим сопряженное линейное уравнение в частных производных. Аналогично, бесконечная векторно-матричная запись (4.7) является «координатным» представлением пары (f, g) . Имеем удобный в техническом плане формализм обращения со степенными рядами. В силу биекций

$$v^{(p)}(t, \cdot) \leftrightarrow \tilde{v}^{(p)} \leftrightarrow \tilde{V}^{(p)}(t), \quad v(t, x) = V'(t)X, \quad (t, x) \in [0, T] \times \Pi,$$

и однозначности определения аналитической функции по коэффициентам степенного ряда выполняется биекция $V(T) \leftrightarrow v(T, \cdot)$. Поэтому вместо \mathcal{D}_T можно изучать множество достижимости системы (4.6). В стационарном случае «столбцы матрицы управляемости» $\mathcal{F}'^i \mathcal{G}'$ сопряженной системы состоят из коэффициентов в представлении производных $L_f^i g(x) = \mathcal{G} \mathcal{F}^i X$, как и для линейных пар $(f, g) = (F, G)$ ($GF^i x(T) = y^{(i)}(T)$).

Замечание 1. При составлении уравнения (4.6) можно использовать вместо матриц $\tilde{F}^{(p)}$, $\tilde{G}^{(p)}$, составленных из коэффициентов векторных симметрических p -линейных форм $\tilde{f}^{(p)}$, $\tilde{g}^{(p)}$, произвольные непрерывные матрицы $F^{(p)}(t)$, $G^{(p)}(t)$ из условий $F^{(p)}(t)X^{(p)} = f^{(p)}(t, x)$, $G^{(p)}(t)X^{(p)} = g^{(p)}(t, x)$. Строки $F^{(p)}(t)$, $G^{(p)}(t)$ определяются с точностью до векторов из $\Theta^{(p)}$ в соответствии с (4.4). Указанная замена приведет к изменению разве лишь вектора $V(t)$, но не функции $V'(t)X = v(t, x)$, поскольку, например,

$$\begin{aligned} (\tilde{F}^{(2)} \otimes E + E \otimes \tilde{F}^{(2)})X^{(3)} &= \tilde{F}^{(2)} \otimes E \cdot X^{(2)} \otimes x + \\ &+ E \otimes \tilde{F}^{(2)} \cdot x \otimes X^{(2)} = \tilde{F}^{(2)} \cdot X^{(2)} \otimes x + x \otimes \tilde{F}^{(2)} \cdot X^{(2)} = \\ &= F^{(2)} \cdot X^{(2)} \otimes x + x \otimes F^{(2)} \cdot X^{(2)} = (F^{(2)} \otimes E + E \otimes F^{(2)})X^{(3)}. \end{aligned}$$

Локально оценивать фазовое состояние $x(T)$ по известной информации $y(\cdot)$ можно следующим образом. Рассмотрим конечную подсистему (4.6)

$$\dot{V}_r(t) + \mathcal{F}_r'(t)V_r(t) = \mathcal{G}_r'(t)k(t), \quad V_r(0) = 0, \quad (4.8)$$

где \mathcal{F}_r — блочно треугольная матрица, стоящая на пересечении первых $\bar{r} = n + \dots + n^r$ строк и столбцов матрицы \mathcal{F} . Справедливо представление

$$\begin{aligned} v(T, x) = V'(T)X &= V_r'(T)X_r + o(\|x\|^r), \quad X_r = (x', X^{(2)'}, \dots, X^{(r)'})', \\ V_r &= (\tilde{V}^{(1)'}, \dots, \tilde{V}^{(r)'})', \quad \mathcal{G}_r = (\tilde{G}^{(1)}, \dots, \tilde{G}^{(r)}). \end{aligned}$$

В окрестности нуля $v(T, x) \approx w_r(x) = V_r'(T)X_r$. Вектор $x(T)$ по измерениям $y(\cdot)$ приближенно можно вычислять, выбирая $k = k_i$ в (4.8) и решая систему полиномиальных уравнений $w_{ri}(x) = \mu_i$, $\mu_i = \langle k_i, y \rangle$, $1 \leq i \leq n$. Область, в которой по значениям $H_r(x) = (w_{r1}(x), \dots, w_{rn}(x))'$ однозначно определяется фазовое состояние x , оценивается с помощью приведенных выше критериев инъективности. Это позволяет исследовать локальную наблюдаемость, когда линейного приближения (f, g) недостаточно.

Замечание 2. Использование операции прямого (тензорного, кронекерова) произведения матриц позволяет достаточно просто выписывать линейную систему (4.8). Вместе с тем ее размерность $\bar{r} = n + \dots + n^r$ для построения функции $w_r(x) = V_r'(T)X_r$ избыточна. Поскольку при $p > 1$

$$\tilde{V}^{(p)}(t) \in \Omega^{(p)}, \quad n_p = \dim \Omega^{(p)} = n(n+1)\dots(n+p-1)/p! < n^p,$$

то множество достижимости (4.8) является (линейным) подмножеством симметрического подпространства $\mathbb{R}^{\bar{r}}$ размерности $s = n_1 + \dots + n_r$. Для определения полинома $w_r(x)$ достаточно найти только коэффициенты при

мономах $x_{i_1} \cdot \dots \cdot x_{i_p}$, $i_1 \leq \dots \leq i_p$, $1 \leq p \leq r$. Поэтому, выписав матрицы \mathcal{F}_r , \mathcal{G}_r , можно оставить только те столбцы, которые по порядковому номеру соответствуют первому из мономов, отличающихся лишь перестановкой индексов. Например, из столбцов с номерами $n+2$ и $2n+1$ (соответствуют x_1x_2 и x_2x_1) следует оставить $(n+2)$ -й. В полученной таким образом матрице $\overline{\mathcal{F}}_r$ необходимо просуммировать строки, соответствующие по порядковым номерам эквивалентным мономам. В результате получится линейная система управления, для которой $V_r(t) \in \mathbb{R}^s$, $w_r(x) = V_r'(T)\overline{X}_r$. Компонентами вектора \overline{X}_r служат мономы

$$x_{i_1} \cdot \dots \cdot x_{i_p}, \quad i_1 \leq \dots \leq i_p, \quad 1 \leq i_p \leq n, \quad 1 \leq p \leq r.$$

4.3. Нелинейные весовые функции наблюдения

Чтобы система уравнений вида $v(T, x) = \mu$ была проще, целесообразно расширить класс весовых функций обработки измерений (допустимых управлений в сопряженной системе) до произвольных достаточно гладких $k(t, y)$. Для меньшей громоздкости выкладок ограничимся стационарной парой (f, g) (далее это непринципиально). Предположим, что f, g — вещественные аналитические вектор-функции в области $U \subseteq \mathbb{R}^n$; $0 \in U$, $f(0) = 0$, $g(0) = 0$; решения $x(\cdot; x, T)$ продолжимы на отрезок времени $[0, T]$; $x \in U_T$, U_T — подобласть U , $0 \in U_T$. В сопряженной к (f, g) системе

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(x) = k(t, g(x)), \quad v(0, x) = 0, \quad (4.9)$$

по паре функций (k, v) по-прежнему сохраняется линейность.

Полагая область U_T достаточно малой окрестностью нуля, а допустимые $k(t, y)$ — вещественными аналитическими по y (и непрерывными по совокупности (t, y) в окрестности $[0, T] \times 0$ в $\mathbb{R}^1 \times \mathbb{C}^m$, $k(t, 0) = 0$), получим

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{i=0}^{\infty} f^{(i)}(x), \quad g(x) = \sum_{i=0}^{\infty} g^{(i)}(x), \\ v(t, x) &= \sum_{i=1}^{\infty} v^{(i)}(t, x), \quad k(t, y) = \sum_{i=1}^{\infty} k^{(i)}(t, y), \\ x &\in x(t; U_T, T), \quad y \in g(x(t; U_T, T)), \quad t \in [0, T], \end{aligned}$$

где $k^{(i)}(t, \cdot)$, $v^{(i)}(t, \cdot)$ и компоненты вектор-функций $f^{(i)}$, $g^{(i)}$ — однородные полиномы степени i по y, x соответственно. Приравняем в сопряженном уравнении слева и справа однородные полиномы степени $p \geq 1$:

$$v_t^{(p)}(t, x) + v_x^{(p)}(t, x) \cdot f^{(1)}(x) + r^{(p)}(t, x) = k^{(p)}(t, g^{(1)}(x)). \quad (4.10)$$

В последовательности систем управления (4.10) однородный полином $r^{(p)}$ степени $p > 1$ становится известным после выбора конкретных управлений

$$k^{(1)}(t, \cdot), k^{(2)}(t, \cdot), \dots, k^{(p-1)}(t, \cdot) \quad (r^{(1)}(t, \cdot) = 0).$$

Более подробно:

$$\begin{aligned} r^{(p)}(t, x) &= \sum_{q=1}^{p-1} v_x^{(q)}(t, x) \cdot f^{(p-q+1)}(x) - \\ &- \sum k^{(j_1, \dots, j_s)}(t) g_{j_1}^{(i_1)}(x) \cdot \dots \cdot g_{j_s}^{(i_s)}(x), \\ 1 \leq s < p, \quad i_1 + \dots + i_s &= p, \quad i_\nu \geq 1, \quad 1 \leq j_1 \leq \dots \leq j_s \leq m. \end{aligned}$$

Здесь $(g_1^{(i)}, \dots, g_m^{(i)})' = g^{(i)}(x)$,

$$\sum_{j_1, \dots, j_s} k^{(j_1, \dots, j_s)}(t) y_{j_1} \cdot \dots \cdot y_{j_s} = k^{(s)}(t, y).$$

В терминах симметрических полилинейных форм имеем:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_t^{(p)}(t, x, \dots, x) + \sum_{j=1}^p \tilde{v}^{(p)}(t, x, \dots, f^{(1)}(x), \dots, x) + \\ + \tilde{r}^{(p)}(t, x, \dots, x) &= \tilde{k}^{(p)}(t, g^{(1)}(x), \dots, g^{(1)}(x)), \\ \tilde{r}^{(p)}(t, x, \dots, x) &= -k^{(1)}(t, \tilde{g}^{(p)}(x, \dots, x)) - \dots - \\ - \sum_{i_1 + \dots + i_{p-1} = p} \tilde{k}^{(p-1)}(t, \tilde{g}^{(i_1)}(x, \dots, x), \dots, \tilde{g}^{(i_{p-1})}(x, \dots, x)) + \\ + \sum_{q=1}^{p-1} \sum_{j=1}^q \tilde{v}^{(q)}(t, x, \dots, \tilde{f}^{(p-q+1)}(x, \dots, x), \dots, x), \\ \tilde{v}^{(i)}(t, x, \dots, x) &= v^{(i)}(t, x), \quad \tilde{f}^{(i)}(x, \dots, x) = f^{(i)}(x), \\ \tilde{g}^{(i)}(x, \dots, x) &= g^{(i)}(x), \quad \tilde{k}^{(i)}(t, y, \dots, y) = k^{(i)}(t, y). \end{aligned}$$

Индекс j указывает порядковый номер аргумента $\tilde{f}^{(i)}$. Приравняем

коэффициенты при одинаковых мономах $x_{i_1} \cdot \dots \cdot x_{i_p}$:

$$\begin{aligned} & \dot{\tilde{V}}^{(p)}(t) + \sum_{j=1}^p E \otimes \dots \otimes F^{(1)'} \otimes \dots \otimes E \cdot \tilde{V}^{(p)}(t) + \\ & + \sum_{q=1}^{p-1} \sum_{j=1}^q E \otimes \dots \otimes \tilde{F}^{(p-q+1)'} \otimes \dots \otimes E \cdot \tilde{V}^{(q)}(t) - \\ & - \tilde{G}^{(p)'} k^{(1)}(t) - (\tilde{G}^{(2)'} \otimes G^{(1)'} + G^{(1)'} \otimes \tilde{G}^{(2)'}) \cdot \tilde{K}^{(2)}(t) - \dots - \\ & - \sum \tilde{G}^{(i_1)'} \otimes \dots \otimes \tilde{G}^{(i_{p-1})'} \cdot \tilde{K}^{(p-1)} = G^{(1)'} \otimes \dots \otimes G^{(1)'} \cdot \tilde{K}^{(p)}, \\ & \tilde{V}^{(i)'}(t) X^{(i)} = v^{(i)}(t, x), \quad \tilde{F}^{(i)} X^{(i)} = f^{(i)}(x), \quad \tilde{G}^{(i)} X^{(i)} = g^{(i)}(x), \\ & \tilde{K}^{(i)'}(t) Y^{(i)} = k^{(i)}(t, y), \quad X^{(i)} = x \otimes \dots \otimes x, \quad Y^{(i)} = y \otimes \dots \otimes y. \end{aligned}$$

Здесь $i_1 + \dots + i_{p-1} = p$, волна означает «симметричность». В матричной записи вектор $V = (V^{(1)'}, \tilde{V}^{(2)'}, \dots)'$ удовлетворяет уравнению

$$\dot{V}(t) = -\mathcal{F}'V(t) + \mathcal{G}'K(t), \quad V(0) = 0, \quad (4.11)$$

где первые n строк \mathcal{F} равны $(F^{(1)}, \tilde{F}^{(2)}, \tilde{F}^{(3)}, \dots)$, следующие $n^2 -$

$$(0, F^{(1)} \otimes E + E \otimes F^{(1)}, \tilde{F}^{(2)} \otimes E + E \otimes \tilde{F}^{(2)}, \dots), \dots,$$

первые m строк \mathcal{G} равны $(G^{(1)}, \tilde{G}^{(2)}, \tilde{G}^{(3)}, \dots)$, следующие m^2 строк —

$$(0, G^{(1)} \otimes G^{(1)}, \tilde{G}^{(2)} \otimes G^{(1)} + G^{(1)} \otimes \tilde{G}^{(2)}, \dots), \dots, \quad K = (k^{(1)'}, \tilde{K}^{(2)'}, \dots)'.$$

Если умножить соотношения (4.11) скалярно на вектор $X = (x', X^{(2)'}, \dots)'$, то получим линейное сопряженное уравнение (4.9), $v(t, x) = V'(t)X$.

Покажем, что «в пределе» расширение множества управлений позволяет избавиться от необходимости решать уравнения относительно $x = x(T)$. А именно, рассмотрим класс систем наблюдения (f, g) (естественно, достаточно узкий), для которого выбор нелинейных $k_i(\cdot, \cdot)$ можно добиться выполнения условий $v_i(T, x) = x_i$. Вычисление $x(T)$ по $y: [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^m$ сводится лишь к интегрированию функций $k_i(t, y(t))$, $1 \leq i \leq n$.

ТЕОРЕМА 15. Пусть область U_T — достаточно малая окрестность нуля; пара $(F^{(1)}, G^{(1)})$ является наблюдаемой, $\text{rank } G^{(1)} = m$; столбцы матриц $\tilde{F}^{(p)'}$, $\tilde{G}^{(p)'}$ принадлежат линейной оболочке $\mathcal{L}(G^{(p)'})$ столбцов матриц

$G^{(p)} = G^{(1)'} \otimes \dots \otimes G^{(1)'}$ (p раз), $p \geq 2$. Тогда можно построить функции $k_i(t, y)$ в форме сходящихся степенных рядов по y из условия

$$x_i(T) = \int_0^T k_i(\tau, y(\tau)) d\tau, \quad 1 \leq i \leq n, \quad x(T) \in U_T.$$

Доказательство. Выберем произвольное допустимое управление $k^{(1)}(t)$ на отрезке времени $[0, T]$ в системе линейного приближения

$$\dot{V}^{(1)}(t) = -F^{(1)'}V^{(1)}(t) + G^{(1)'}k^{(1)}(t), \quad V^{(1)}(0) = 0.$$

Далее определим управления $\tilde{K}^{(2)}, \tilde{K}^{(3)}, \dots$ так, чтобы выполнялось

$$\tilde{V}^{(i)} \equiv 0, \quad i > 1, \quad v(t, x) = v^{(1)}(t, x) = V^{(1)'}(t)x.$$

Подставляя функцию $v = v^{(1)}(t, x)$ в уравнение (4.9) и приравнивая симметрические векторы коэффициентов при $X^{(p)}$, $p > 1$, получим

$$\begin{aligned} \tilde{F}^{(p)'}V^{(1)}(t) - \sum_s \sum_{i_1, \dots, i_s} \tilde{G}^{(i_1)'} \otimes \dots \otimes \tilde{G}^{(i_s)'} \cdot \tilde{K}^{(s)}(t) = \\ = G^{(p)} \cdot \tilde{K}^{(p)}(t), \quad i_1 + \dots + i_s = p, \quad 1 \leq s < p. \end{aligned} \quad (4.12)$$

В силу $\mathcal{L}(\tilde{G}^{(i)'}) \subseteq \mathcal{L}(G^{(i)'})$ справедливо представление $\tilde{G}^{(i)'} = G^{(i)'}M_i$ (M_i — матрицы соответствующих размерностей) и, следовательно,

$$\begin{aligned} \tilde{G}^{(i_1)'} \otimes \dots \otimes \tilde{G}^{(i_s)'} = G^{(i_1)'} \otimes \dots \otimes G^{(i_s)'} \cdot M_{i_1} \otimes \dots \otimes M_{i_s} = G^{(p)'}M, \\ \Rightarrow \mathcal{L}(\tilde{G}^{(i_1)'} \otimes \dots \otimes \tilde{G}^{(i_s)'}) \subseteq \mathcal{L}(G^{(p)'}). \end{aligned}$$

Поскольку выполняется условие $\text{rank } G^{(p)} = (\text{rank } G^{(1)})^p = m^p$, то $\tilde{K}^{(p)}(t)$ в уравнении (4.12) определяется единственным образом после выбора управлений $k^{(1)}, \dots, \tilde{K}^{(p-1)}$, $p > 1$. Построен формальный степенной ряд

$$k(t, y) = k^{(1)'}(t)y + \tilde{K}^{(2)'}(t)Y^{(2)} + \dots, \quad (4.13)$$

удовлетворяющий условию $v(T, x) = V^{(1)'}(T)x$. Обоснуем сходимость ряда. Сделаем в окрестности нуля замену переменных: $y = g(x)$,

$$x \leftrightarrow (y', l'_{m+1}x, \dots, l'_n x) = z, \quad \text{rank } (G^{(1)'}, l_{m+1}, \dots, l_n) = n, \quad l_i \in \mathbb{R}^n.$$

Тогда левая часть $\psi(t, z)$ сопряженного уравнения (4.9) при $v = v^{(1)}$ является вещественной аналитической функцией по z . Представляя $\psi(t, z)$ степенным рядом по z в окрестности нуля с учетом соотношений (4.12), получим ряд (4.13). Это означает его сходимость в окрестности $y = 0$, которая содержит все значения выходов $y(t)$ при $t \in [0, T]$ для достаточно малой области U_T . Остается теперь выбирать управления $k^{(1)} = k_i^{(1)}$ из условий $V_i^{(1)} = e_i = (0, \dots, 1, \dots, 0)'$, $1 \leq i \leq n$. \square

Замечание. Если $(F^{(1)}, G^{(1)})$ не является полностью наблюдаемой, то можно (локально) построить операторы восстановления проекций

$$h'x(T), \quad h \in \mathcal{L}(\mathcal{K}), \quad \mathcal{K} = (G^{(1)'}, F^{(1)'}G^{(1)'}, \dots, F^{(1)'}n-1G^{(1)'}).$$

При этом достаточно требовать $\mathcal{L}(\tilde{F}^{(p)'}\mathcal{K}) \subseteq \mathcal{L}(G^{(p)'})$ и принадлежность линейной оболочке $\mathcal{L}(G^{(p)'})$ вектора в левой части (4.12). Если некоторая компонента f не удовлетворяет условию теоремы ($\tilde{F}_j^{(p)'} \notin \mathcal{L}(G^{(p)'})$), то при построении интегральной операции восстановления проекции $h'x(T)$ следует добавить для линейного приближения условие $e_j'V^{(1)}(t) = 0$.

4.4. Схемы аппроксимации и оценивания

Для приближенных вычислений значений заданных нелинейных компонент φ можно аппроксимировать функцию $\varphi(x)$ ($\varphi(0) = 0$) полиномом

$$\varphi(x) \approx \varphi^{(1)}(x) + \dots + \varphi^{(r)}(x) = W_r'X_r, \quad X_r = (x', \dots, X^{(r)'}),$$

и решать конечномерную задачу $V_r(T) = (V^{(1)'}, \dots, \tilde{V}^{(r)'})' \approx W_r$ выбором $K_r(t) = (k^{(1)'}, \dots, \tilde{K}^{(r)'})'$. Блочнотреугольная структура матриц в сопряженной системе упрощает задачу и позволяет выписать подсистему для вектора $V_r(t)$, куда не будут входить $\tilde{V}^{(i)}$, $\tilde{K}^{(i)}$, $i > r$. Это свойство позволяет решать задачи управления $\tilde{V}^{(j)}(T) \approx \tilde{W}^{(j)}$ последовательно. В итоге получаем интегральный оператор приближенного восстановления компоненты:

$$\varphi(x_T) \approx \int_0^T k_r(t, y(t)) dt, \quad k_r(t, y) = K_r'(t)Y_r.$$

Когда линейное приближение вырождено, целесообразно ограничиться значением $r = 2$ из-за роста размерности. Вместо степенного можно использовать и другие базисы, ориентируясь на специфику вектор-функций f, g . Аналитичность по фазовым переменным необязательна. Выберем базисные элементы $\psi_1(x), \dots, \psi_N(x)$, $x \in \mathbb{U}$ (область \mathbb{U} — из замечания 1 на стр. 41). Подбираем такие функции h_j , $1 \leq j \leq r$, чтобы значения $\varphi(x)$, $h_j(t, g(t, x))$ достаточно точно приближались по базису при $x \in \mathbb{U}$:

$$\varphi(x) \approx \sum_{\nu=1}^N d_\nu \psi_\nu(x), \quad h_j(t, g(t, x)) \approx \sum_{\nu=1}^N b_{j\nu}(t) \psi_\nu(x).$$

Аналогично аппроксимируем

$$\mathcal{A}\psi_\nu = \partial_x \psi_\nu(x) \cdot f(t, x) \approx \sum_{\mu=1}^N a_{\nu\mu}(t) \psi_\mu(x).$$

Ищем функции k, v в форме

$$k(t, y) \approx \sum_{j=1}^r k_j(t) h_j(t, y), \quad v(t, x) \approx \sum_{\nu=1}^N v_\nu(t) \psi_\nu(x).$$

После подстановки в сопряженную систему и приравнивания коэффициентов при базисных ψ_ν получаем конечномерную задачу

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= -A'V(t) + B'k(t), \quad V(0) = 0, \quad V(T) \approx d, \\ d &= \{d_j\}, \quad V = \{v_j\}, \quad k = \{k_j\}, \quad A = \{a_{ij}\}, \quad B = \{b_{ij}\}. \end{aligned}$$

В итоге

$$\varphi(x_T) \approx \int_0^T \sum_{j=1}^r k_j(t) h_j(t, y(t)) dt.$$

Для задачи прогнозирования следует считать $k_j(t) = 0, t > \vartheta$.

На проблему можно взглянуть и с позиций теории решения линейных распределенных граничных задач. Возьмем любую гладкую функцию

$$v(t, x) : v(0, x) = 0, \quad v(T, x) = \varphi(x), \quad x \in \mathbb{U} \quad (v(t, x) = t\varphi(x)T^{-1}).$$

Добавим к ней сумму $\alpha_1 v_1(t, x) + \dots + \alpha_N v_N(t, x)$ с коэффициентами α_i , где $v_i \in C^1$ и $v_i(0, x) = v_i(T, x) = 0$ (например, $v_i(t, x) = t(t - T)\theta_i(t)\psi_i(x)$). Аналогичным образом ограничимся линейной комбинацией

$$k(t, y) = \beta_1 k_1(t, y) + \dots + \beta_M k_M(t, y).$$

Подставляя эти суммы в сопряженное уравнение (3.2), получаем невязку $R(t, x; \alpha_1, \dots, \beta_M)$. Ее нужно минимизировать по параметрам в подходящей норме в $[0, T] \times \mathbb{U}$. Линейность по паре (k, v) дает возможность применять проекционные методы, развитые применительно к линейным задачам.

Обычно измеряется часть фазовых координат: $y_j = x_j, j \leq m$. Формально этого можно добиться заменой или добавлением переменных. Получаем задачу о функциональной зависимости левой части сопряженного уравнения от части компонент вектора x . В сопряженной системе справа — функция переменных t, x_1, \dots, x_m , и можно перейти к задаче

$$\mathcal{L}v = 0, \quad v(0, \cdot) = 0, \quad v(T, \cdot) = \varphi, \quad \mathcal{L}v \equiv \left\{ (v_t + v_x \cdot f)_{x_i} \right\}_{i=m+1}^n.$$

В качестве весовой функции обработки измерений $k(t, y_1, \dots, y_m)$ в интегральном операторе наблюдения (2.3) будет $L_f v$. Подчеркнем, что исходная задача — нелинейная обратная, а в итоге пришли к прямым методам решения линейного уравнения, хотя и распределенного (следствие построения операции наблюдения для области фазового пространства).

Сопряженное уравнение можно использовать для оценивания возможных значений компоненты φ на траекториях нелинейных управляемых систем. Пусть $f = f(x, \omega)$, где $\omega \in \Omega$, Ω — некоторое множество параметров (возможно, функциональных). Пусть для «опорного» значения $\bar{\omega}$ построено управление $k(\cdot, \cdot)$ в сопряженной системе (4.9) ($f(x) = f(x, \bar{\omega})$) такое, что $v(T, \cdot) = \varphi$. Тогда $(x(t) = x(t; \omega, x(T), T))$:

$$\begin{aligned} \dot{v}(t, x(t)) &= v_t(t, x(t)) + v_x(t, x(t)) \cdot f(x(t), \omega) = \\ &= k[t, g(x(t))] + v_x(t, x(t)) \cdot [f(x(t), \omega) - f(x(t))], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v(T, x(T)) &= \mu + r(k, \omega, x(T)), \quad \mu = \int_0^T k(\tau, y(\tau)) d\tau, \\ r(k, \omega, x(T)) &= \int_0^T \{v_x(\tau, x(\tau)) \cdot [f(x(\tau), \omega) - f(x(\tau))]\} d\tau. \end{aligned}$$

Можно приближенно вычислять $\varphi(x(T)) \approx \mu$. Оптимальная функция k :

$$k(\cdot, \cdot) = \arg \min_{k: v(T, \cdot) = \varphi} \max_{\omega, x(T)} |r(k, \omega, x(T))|.$$

Если значения $k(\tau, y(\tau))$ превышают заданный порог $|k(t, y)| \leq \bar{k}$, то следует использовать подходящий числовой множитель. Здесь, как и в линейном случае, важны лишь «проекции на направления».

4.5. Построение управлений в сопряженной системе

Линейно-полиномиальная задача прогноза. Остановимся теперь на некоторых частных способах построения $k(\cdot)$ в случае $k(t, y) = k(t)y$. Пусть система наблюдения (f, g) моделируется уравнениями

$$\dot{x} = Ax, \quad y = g(x) = \sum_{i=1}^r g^{(i)}(x), \quad x(T) \in U_T = \mathbb{R}^n, \quad (4.14)$$

где A — постоянная матрица размерности $n \times n$, $g^{(i)}$ — однородный полином степени i . Требуется по информации $y: \Theta \rightarrow \mathbb{R}$ ($\Theta = [0, \vartheta]$, $\vartheta < T$) восстанавливать фазовый вектор $x_T = x(T)$. К такой постановке задачи приходим, когда линейное приближение (f, g) в окрестности нулевого положения равновесия не является наблюдаемой парой и необходимо использовать нелинейные приближения, в частности, уравнений измерителей.

Рассмотрим сопряженную к (A, g) систему управления

$$\begin{aligned} v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot Ax &= k(t)g(x), \quad v(0, x) = 0, \\ \mathcal{D}_T &= \{w: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \mid w(x) = v(T, x) = \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle\}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Поскольку $y(t)$ измеряется на отрезке $\Theta = [0, \vartheta]$, то допустимыми считаем кусочно непрерывные $k(\cdot)$, равные нулю на $(\vartheta, T]$. Из представления

$$v(t, x) = \int_0^t k(\tau) y(\tau; x, t) d\tau$$

и линейности закона движения следует $v(t, \cdot) \in \mathcal{P}_r$ ($\forall k, \forall t$), где \mathcal{P}_r — линейное пространство полиномов степени не выше r без свободного члена (по определению полагаем $0 \in \mathcal{P}_r$). Так как $y|_{[0, T]} \leftrightarrow y|_{\Theta} \leftrightarrow \{\langle k_i, y \rangle \mid i \geq 1\}$ для полной в пространстве $L_2(\Theta)$ системы функций k_i ($k_i(t) = 0, t \in (\vartheta, T]$),

$$\dim \mathcal{D}_T \leq \dim \mathcal{P}_r = \bar{r} = \sum_{i=1}^r n(n+1) \dots (n+i-1)/i!,$$

то существуют такие базисные элементы k_{i_1}, \dots, k_{i_p} , $p \leq \bar{r}$, для которых

$$\mathcal{D}_T = \mathcal{L} \{w_\nu = v_{i_\nu}(T, \cdot), 1 \leq \nu \leq p\}, \quad (w_1(x), \dots, w_p(x)) \leftrightarrow y(\cdot; x, T).$$

Перейдем к «координатной» записи сопряженной системы (4.15):

$$\dot{V}(t) = -\mathcal{F}'V(t) + \mathcal{G}'k(t), \quad V(0) = 0. \quad (4.16)$$

Здесь $\mathcal{F} = \text{diag}\{A^{(1)}, A^{(2)}, \dots, A^{(r)}\}$, $\mathcal{G} = (\tilde{G}^{(1)}, \dots, \tilde{G}^{(r)})$, $A^{(1)} = A$,

$$A^{(2)} = A \otimes E + E \otimes A, \dots, A^{(r)} = A \otimes E \otimes \dots \otimes E + \dots + E \otimes \dots \otimes E \otimes A,$$

$\tilde{G}^{(i)'} \in \Omega^{(i)}$, $\Omega^{(i)}$ — множество симметрических векторов в пространстве \mathbb{R}^{n^i} , $\tilde{G}^{(i)}X^{(i)} = g^{(i)}(x)$, $X^{(i)} = x \otimes \dots \otimes x$ (i раз). Уравнение (4.16) получаем согласно общей схеме. А именно, приравняем в (4.15) однородные полиномы и результат запишем в терминах симметрических форм:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_t^{(i)}(t, x, \dots, x) + \sum_{\nu=1}^i \tilde{v}^{(i)}(t, x, \dots, Ax, \dots, x) &= k(t) \tilde{g}^{(i)}(x, \dots, x), \\ v &= \sum_{i=1}^r v^{(i)}, \quad v^{(i)}(t, x) = \tilde{v}^{(i)}(t, x, \dots, x), \quad g^{(i)}(x) = \tilde{g}^{(i)}(x, \dots, x). \end{aligned}$$

Для вектора $\tilde{V}^{(i)} \in \Omega^{(i)} \subset \mathbb{R}^{n^i}$ ($1 \leq i \leq r$, $\Omega^{(1)} = \mathbb{R}^n$) из лексикографически упорядоченных коэффициентов p -линейной формы $\tilde{v}^{(i)}(t, \cdot, \dots, \cdot)$ имеем:

$$\dot{\tilde{V}}^{(i)}(t) = -A^{(i)'}\tilde{V}^{(i)}(t) + \tilde{G}^{(i)'}k(t), \quad \tilde{V}^{(i)}(0) = 0.$$

Определяя вектор $V = (\tilde{V}^{(1)'}, \dots, \tilde{V}^{(r)'})'$, получим уравнение (4.16) и

$$v(t, x) = V'(t)X_r, \quad X_r = (x', X^{(2)'}, \dots, X^{(r)'})', \quad v(T, \cdot) \leftrightarrow V(T).$$

Когда $r > 1$, система (4.16) не является полностью управляемой, т.к. $\dim \Omega^{(i)} = n(n+1)\dots(n+i-1)/i! < n^i$, $2 \leq i \leq r$. Однако нас интересует существование в множестве $\{V(T)\}$ таких элементов V_1, \dots, V_p , соответствующих управлениям k_1, \dots, k_p (перенумеруем k_{i_ν}), что

$$\{v_i(T, x) = \langle k_i, y \rangle, 1 \leq i \leq p\} \leftrightarrow x = x(T) \in \mathbb{R}^n \ (M \subset \mathbb{R}^n).$$

Перейдем к описанию множества достижимости систем (4.15), (4.16):

$$V(T) = \int_0^T \exp\{(\tau - T)\mathcal{F}'\} \mathcal{G}' k(\tau) d\tau = \sum_{i=0}^{d-1} c_i \mathcal{F}'^i \mathcal{G}',$$

$$c_i = \langle \bar{\alpha}_i, k \rangle = \int_0^T \bar{\alpha}_i(\tau) k(\tau) d\tau, \quad \bar{\alpha}_i(\tau) = \alpha_i(\tau - T).$$

Здесь воспользовались полиномиальным представлением

$$\mathcal{G} \exp\{\mathcal{F}t\} = \sum_{i=0}^{d-1} \alpha_i(t) \mathcal{G} \mathcal{F}^i, \quad \dot{\alpha}_0(t) = -b_0 \alpha_{d-1}(t), \quad \alpha_0(0) = 1,$$

$$\dot{\alpha}_j(t) = \alpha_{j-1}(t) - b_j \alpha_{d-1}(t), \quad \alpha_j(0) = 0, \quad 1 \leq j \leq d-1.$$

Число d определяется первым вектором $\mathcal{G} \mathcal{F}^i$, зависящим от предыдущих: $\mathcal{G} \mathcal{F}^d + b_{d-1} \mathcal{G} \mathcal{F}^{d-1} + \dots + b_0 \mathcal{G} = 0$. Достаточно убедиться, что слева и справа в представлении все производные в нуле совпадают.

Поскольку функции $\bar{\alpha}_i$ линейно независимы на произвольном интервале ($\bar{\alpha}_i$ аналитические и $\bar{\alpha}_i^{(j)}(T) = \delta_{ij}$, $0 \leq i, j \leq d-1$), то выбором $k(\cdot)$ ($k(\tau) = 0$, $\tau > \vartheta$) вектор $c = (c_0, \dots, c_{d-1})'$ можно сделать любым:

$$k(\tau) = h' \bar{\alpha}(\tau), \quad \bar{\alpha} = (\bar{\alpha}_0, \dots, \bar{\alpha}_{d-1})', \quad c = \langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle_{\vartheta}^{-1} h, \quad h = \langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle_{\vartheta}^{-1} c.$$

Матрица Грама $\langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle_{\vartheta}$ состоит из скалярных произведений $\langle \bar{\alpha}_i, \bar{\alpha}_j \rangle$ в $L_2 = L_2(\Theta)$. Ограничение $k(\tau) = 0$ ($\tau > \vartheta$) не меняет множества достижимости системы (4.16), которое совпадает с линейной оболочкой $\mathcal{L}(\mathcal{K})$ столбцов матрицы $\mathcal{K} = (\mathcal{G}', \mathcal{F}' \mathcal{G}', \dots, \mathcal{F}'^{d-1} \mathcal{G}')$. При этом выполняется

$$L_A^i g(x) = \mathcal{G} \mathcal{F}^i X_r : L_A^0 g \equiv g, \quad L_A^{j+1} g \equiv \partial_x (L_A^j g) A x.$$

Управления $k_i(\cdot)$ ($V_i(T) = \mathcal{F}'^{i-1} \mathcal{G}'$) определяются формулой

$$(k_1(\tau), \dots, k_d(\tau))' = \langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle_{\vartheta}^{-1} \bar{\alpha}(\tau), \quad \bar{\alpha}(\tau) = \alpha(\tau - T), \quad \tau \in \Theta.$$

Поскольку проблема моментов $c = \langle \bar{\alpha}, k \rangle_{\vartheta}$ решается выбором k на отрезке времени Θ в виде линейной комбинации функций $\bar{\alpha}_i$, то такие k имеют минимальную длину, т.е. являются оптимальными в смысле $\|k\|_{L_2} \rightarrow \min$.

Итак, множество достижимости $\mathcal{D} = \{V'(T)X_r\}$ не зависит от T , ϑ и совпадает с линейной оболочкой базисных полиномиальных функций $w_i = L_A^{i-1}g(x) = \mathcal{G}\mathcal{F}^{i-1}X_r$, $1 \leq i \leq d$. Пара (A, g) будет наблюдаемой (прогнозируемой) в заданном множестве $\{x(T)\} = M \subseteq U_T = \mathbb{R}^n$ лишь в случае $(w_1(x), \dots, w_d(x)) \leftrightarrow x \in M$. Для определения фазового состояния $x(T)$ по информации $y: \Theta \rightarrow \mathbb{R}$ следует вычислить проекции $\mu_i = \langle k_i, y \rangle_\vartheta$ и решить в M систему d уравнений $w_i(x) = \mu_i$. Определяемые «независимыми» операциями интегрирования проекции μ_i равны производным $y^{(i-1)}(T)$, непосредственное вычисление которых невозможно в силу $\vartheta < T$.

Инвариантный базис весовых функций. Построение базисных весовых функций k_i можно сделать независимым от g . Пусть $\theta_0, \dots, \theta_{n-1}$ — коэффициенты разложения $\exp\{At\}$ по степеням A^i , $0 \leq i \leq n-1$. Функции $\theta_i(t)$ определим аналогично $\alpha_j(t)$ по коэффициентам характеристического полинома $\kappa(\lambda) = \lambda^n + a_{n-1}\lambda^{n-1} + \dots + a_0$ матрицы A :

$$\dot{\theta}_0 = -a_0\theta_{n-1}, \quad \dot{\theta}_j = \theta_{j-1} - a_j\theta_{n-1}, \quad \theta_0(0) = 1, \quad \theta_j(0) = 0.$$

В частном однородном случае $g = g^{(\nu)}(x)$ ($\tilde{\mathcal{G}}^{(i)} = 0$, $i \neq \nu$) имеем

$$\begin{aligned} v(T, x) &= V'(T)X_r = \tilde{V}^{(\nu)'}(T)X^{(\nu)} = v^{(\nu)}(T, x) = \\ &= \tilde{\mathcal{G}}^{(\nu)} \int_0^T \exp\{(\tau - T)A^{(\nu)}\} k(\tau) d\tau \cdot X^{(\nu)} = \\ &= \tilde{\mathcal{G}}^{(\nu)} \int_0^T \exp\{(\tau - T)A\} \otimes \dots \otimes \exp\{(\tau - T)A\} k(\tau) d\tau \cdot X^{(\nu)} = \\ &= \sum_{i_1, \dots, i_\nu=0}^{n-1} \int_0^\vartheta \bar{\theta}_{i_1}(\tau) \cdot \dots \cdot \bar{\theta}_{i_\nu}(\tau) k(\tau) d\tau \tilde{\mathcal{G}}^{(\nu)} A^{i_1} \otimes \dots \otimes A^{i_\nu} X^{(\nu)}. \end{aligned}$$

Поэтому достаточно ограничиться линейной оболочкой

$$k \in \mathcal{L}\{\bar{\theta}_{i_1} \cdot \dots \cdot \bar{\theta}_{i_\nu} \mid 0 \leq i_1 \leq \dots \leq i_\nu \leq n-1, \bar{\theta}_j(t) = \theta_j(t-T), t \in \Theta\}.$$

Справедлива оценка: $\nu(n-1) + 1 \leq \dim \mathcal{L} \leq n(n+1) \dots (n+\nu-1)/\nu!$. Действительно, система из $\nu(n-1) + 1$ функций $\theta_0^\nu, \dots, \theta_{n-1}^{\nu-1}$,

$$\theta_0^{\nu-2}\theta_1\theta_{n-1}, \dots, \theta_0^{\nu-2}\theta_{n-1}^2, \theta_0^{\nu-3}\theta_1\theta_{n-1}^2, \dots, \theta_0^{\nu-3}\theta_{n-1}^3, \dots, \theta_{n-1}^\nu$$

линейно независима на любом непустом интервале времени. В силу вещественной аналитичности независимость достаточно проверить в некоторой окрестности нуля. Для упрощения выкладок положим $\nu = 2$. Функции

$\theta_0^2, \dots, \theta_0\theta_{n-1}$ независимы, поскольку независимы $\theta_0, \dots, \theta_{n-1}$ и $\theta_0(0) = 1$. Среди функций $\theta_1^2, \dots, \theta_1\theta_{n-1}$ лишь для $\theta_1\theta_{n-1}$ выполнено

$$\left. \frac{d^j}{dt^j} \right|_0 \theta_1\theta_{n-1} = 0, \quad j < n, \quad \left. \frac{d^n}{dt^n} \right|_0 \theta_1\theta_{n-1} \neq 0, \quad \text{т.к.} \quad \left. \frac{d^j}{dt^j} \right|_0 \theta_i = \delta_{ij}.$$

Аналогично выбираем функции $\theta_2\theta_{n-1}, \dots, \theta_{n-1}^2$. Последовательно дифференцируя в нуле тождество по времени $c_1\theta_0^2(t) + \dots + c_{2n-1}\theta_{n-1}^2(t) \equiv 0$, получаем $c_i = 0$, что и означает линейную независимость функций

$$\theta_0^2, \theta_0\theta_1, \dots, \theta_0\theta_{n-1}, \theta_1\theta_{n-1}, \theta_2\theta_{n-1}, \dots, \theta_{n-2}\theta_{n-1}, \theta_{n-1}^2.$$

Для нильпотентной матрицы A степени n характеристический полином $\chi(\lambda)$ равен λ^n ($a_{n-1} = \dots = a_0 = 0$), откуда получаем $\theta_i(t) = t^i/i!$ и $\dim \mathcal{L} = \nu(n-1) + 1$. Базис оболочки $\mathcal{L}\{\theta_{i_1} \cdot \dots \cdot \theta_{i_\nu} | i_1 \leq \dots \leq i_\nu\}$ будут составлять степени t^i , $0 \leq i \leq \nu(n-1)$. Если A имеет такие собственные числа $\lambda_1, \dots, \lambda_q$, что $\lambda_{i_1} + \dots + \lambda_{i_\nu}$ ($i_1 \leq \dots \leq i_\nu$) различны, то функции $\theta_{i_1} \cdot \dots \cdot \theta_{i_\nu}$ линейно независимы и $\dim \mathcal{L} = n(n+1) \dots (n+\nu-1)/\nu!$, поскольку $\{\lambda_{i_1} + \dots + \lambda_{i_\nu} | 1 \leq i_1 \leq \dots \leq i_\nu \leq n\}$ — спектр матрицы $A^{(\nu)}$ [51].

В общем случае линейно-полиномиальной системы (A, g) следует рассмотреть объединение \mathcal{L} указанных выше $\mathcal{L} = \mathcal{L}_\nu$, $1 \leq \nu \leq r$. Нижней оценкой $\dim \mathcal{L}$ будет $r(n-1) + 1$ (базисные функции — t^i), а верхняя равна сумме верхних оценок для $\dim \mathcal{L}_\nu$. «Собирая коэффициенты» при базисных элементах \mathcal{L} , получим базисные полиномы множества достижимости \mathcal{D} . В частности, если функции $\theta_{i_1} \cdot \dots \cdot \theta_{i_\nu}$ ($i_1 \leq \dots \leq i_\nu$, $1 \leq \nu \leq r$) независимы (достаточно, чтобы суммы $\lambda_{i_1} + \dots + \lambda_{i_\nu}$ были различны), то пара (A, g) прогнозируема в любом из множеств $M \subseteq U_T = \mathbb{R}^n$, в котором прогнозируема одна из пар $(A, g^{(\nu)})$. Действительно, выбором функции $k \in \mathcal{L}$ можно добиться выполнения равенства $v(T, x) = v^{(\nu)}(T, x)$.

Перейдем к общему нелинейному случаю. Конечномерное приближение системы управления, сопряженной к стационарной аналитической паре (f, g) ($f(0) = 0$, $g(0) = 0$, $m = 1$, $f_x(0) = F$), имеет вид:

$$\dot{V}_r(t) = -\mathcal{F}_r' V_r(t) + \mathcal{G}_r' k(t), \quad V_r(0) = 0. \quad (4.17)$$

По главной диагонали \mathcal{F}_r расположены матрицы $F, F \otimes E + E \otimes F, \dots$,

$$F \otimes E \otimes \dots \otimes E + \dots + E \otimes \dots \otimes E \otimes F \quad (r \text{ слагаемых}).$$

Характеристические полиномы матриц \mathcal{F}_r и $\Phi_r = \text{diag}(F, F \otimes E + E \otimes F, \dots)$ совпадают. Обозначим его $\chi(\lambda)$. Построения, аналогичные приведенным

выше, можно проводить с использованием функций α_j , определяемых полиномом $\chi(\lambda)$ (как θ_j при $r = 1$). Управления

$$k_i: (k_1(\tau), \dots, k_d(\tau))' = \langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle_{\vartheta}^{-1} \bar{\alpha}(\tau), \quad \tau \in \Theta, \quad d = d(r) = \deg \chi,$$

построенные в системе (4.16) ($A = F$), не зависят от \mathcal{G} . Для таких k_i

$$v_i(T, x) = w_{ir}(x) + o(\|x\|^r), \quad w_{ir}(x) = \mathcal{G}_r \mathcal{F}_r^i X_r.$$

Функции α_j и $\theta_{i_1} \cdot \dots \cdot \theta_{i_\nu}$ связаны линейными соотношениями. Поэтому целесообразно ограничиться линейной оболочкой

$$k(\cdot) \in \mathcal{L}\{\bar{\theta}_{i_1} \cdot \dots \cdot \bar{\theta}_{i_\nu} \mid 0 \leq i_1 \leq \dots \leq i_\nu \leq n-1, 1 \leq \nu \leq r\}.$$

Можно использовать и полиномиальные весовые функции k фиксированной степени (см. § 1). Прогноз фазового состояния $x = x(T)$ (его оценка) в окрестности нуля по информации $y: \Theta \rightarrow \mathbb{R}$ осуществляется по приближенным значениям полиномов $w_{ir}(x) \approx \langle k_i, y \rangle$.

При переходе к многомерным измерениям $y: \Theta \rightarrow \mathbb{R}^m$, используя, например, в линейной системе (4.17) управления

$$k = (0, \dots, k_i, \dots, 0)': k_i(\tau) = l'_j \alpha(\tau - T), \quad \tau \in \Theta, \quad k_i(\tau) = 0, \quad \tau > \vartheta,$$

получаем равенство $V_r(T) = \mathcal{F}_r^{lj} \mathcal{G}_{ri}'$, где l'_j — j -я строка матрицы $\langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle_{\vartheta}^{-1}$, $\bar{\alpha}(\tau) = \alpha(\tau - T)$, \mathcal{G}_{ri} — i -я строка \mathcal{G}_r . Поэтому выбором $k = M\alpha(\tau - T)$, M — матрица $m \times d$, можно получить любой вектор $V_r(T)$ из $\mathcal{L}(\mathcal{K})$.

Критерий принадлежности \mathcal{D}_T . В предположении вещественной аналитичности перейдем к критерию принадлежности фиксированной функции $w(x)$ множеству достижимости $\mathcal{D}_T = \{v(T, \cdot) \mid k(t, y) = k'(t)y\}$. Критерий основан на анализе управлений k_r в последовательности систем (4.17), которые обеспечивают совпадение « r — отрезков ряда Тейлора» функций $v_r(T, x) = \langle k_r, y(\cdot; x, T) \rangle$ и $w(x)$, $x \in U_T$. Уточним предположения: вектор-функции $f(x)$, $g(x)$ вещественные аналитические в рассматриваемой области $U \subseteq \mathbb{R}^n$; $0 \in U$, $f(0) = 0$, $g(0) = 0$; решения $x(\cdot; x, T)$ ($x \in U_T$) продолжимы на отрезок наблюдения $[0, T]$ ($\vartheta = T$); U_T — заданная подобласть U допустимых фазовых состояний $x_T = x(T)$, $0 \in U_T$. Представим в окрестности нуля функцию $w \in C^\omega(U_T)$ степенным рядом

$$w(x) = W'X, \quad W = (\widetilde{W}^{(1)'}, \widetilde{W}^{(2)'}, \dots)', \quad X = (x', x' \otimes x', x' \otimes x' \otimes x', \dots)'.$$

Если расширить множество управлений в сопряженной к (f, g) системе до $L_2 = L_2^m[0, T]$, то справедливо следующее утверждение.

ТЕОРЕМА 16. Включение $w \in \mathcal{D}_T$ справедливо тогда и только тогда, когда в линейных подсистемах (4.17) можно построить ограниченные в совокупности в L_2 управления $k_r(t)$, $r \geq 1$, вида $M\alpha(t-T)$ из условий

$$V_r(T) = W_r, \quad W_r = (\widetilde{W}^{(1)'}, \dots, \widetilde{W}^{(r)'})', \quad \widetilde{W}^{(i)} \in \Omega^{(i)},$$

$$v_r(T, x) = \langle k_r, y(\cdot; x, T) \rangle \xrightarrow{r} w(x), \quad x \in U_T, \quad M = M_{m \times d}.$$

Доказательство. Фиксируем функцию $w = \langle k, y \rangle \in \mathcal{D}_T$. Поскольку $w \in \mathcal{D}_T$, то вектор W_r принадлежит множеству достижимости (4.17):

$$W_r = \sum_{i=0}^{d-1} \mathcal{F}_r^i \mathcal{G}_r' c_i, \quad c_i = \langle \bar{\alpha}_i, k \rangle \in \mathbb{R}^m.$$

Здесь $\bar{\alpha}_i(\tau) = \alpha_i(\tau - T)$, $\alpha(t) = (\alpha_0, \dots, \alpha_{d-1})'$ — определяемый по указанному выше общему правилу вектор коэффициентов конечного разложения $\exp\{\mathcal{F}_r t\}$ по степеням \mathcal{F}_r (или $\mathcal{G}_r \mathcal{F}_r^d$ по предшествующим $\mathcal{G}_r \mathcal{F}_r^i$, $d = d(r)$). Построим $k_r(t) = M\alpha(t - T)$, $t \in [0, T]$, M — матрица $m \times d$, из условий $\langle \bar{\alpha}_i, k_r \rangle = c_i \in \mathbb{R}^m$, $0 \leq i \leq d-1$. Эта проблема моментов разрешима:

$$M = (c_0, \dots, c_{d-1}) \langle \bar{\alpha}, \bar{\alpha}' \rangle^{-1}, \quad \|k_r\| \leq \|k\|, \quad \|\cdot\| = \|\cdot\|_{L_2^m[0, T]}.$$

Неравенство выполняется по следующей причине. Функция $q \notin \mathcal{L}\{\bar{\alpha}_i\}$ из пространства $L_2[0, T]$ как функционал определяет значения $\gamma_i = \langle \bar{\alpha}_i, q \rangle$ на линейно независимых элементах $\bar{\alpha}_i$. Ортогональная проекция q на линейную оболочку $\mathcal{L}\{\bar{\alpha}_i\}$ имеет меньшую норму и те же моменты γ_i .

Докажем слабую сходимость $k_r \rightharpoonup k$, $r \rightarrow +\infty$, в смысле

$$k_r \rightharpoonup k \Leftrightarrow \langle k_r, y \rangle \rightarrow \langle k, y \rangle, \quad y \in \{y(\cdot; x, T), x \in U_T\}.$$

Предположим противное: $\langle k_r, \hat{y} \rangle \not\rightarrow \langle k, \hat{y} \rangle$ для функции $\hat{y} = y(\cdot; \hat{x}, T)$. Из ограниченности последовательностей $\{k_r\}$, $\{\langle k_r, \hat{y} \rangle, r \geq 1\}$ следует существование подпоследовательности $\{k_{r_i}, i \geq 1\}$, для которой выполнено $\langle k_{r_i}, \hat{y} \rangle \rightarrow \gamma \neq \langle k, \hat{y} \rangle$. Действительно, сходимость эквивалентна ограниченности и единственности частичного предела. Выделим из последовательности $\{k_{r_i}, i \geq 1\}$ слабо сходящуюся в $L_2^m[0, T]$ подпоследовательность $u_j \rightharpoonup u$. В достаточно малой окрестности Q точки $x = 0$ выход $y(t; x, T)$ представим степенным рядом по x с вещественными аналитическими (векторными) коэффициентами по t , равномерно сходящимся на отрезке времени $[0, T]$ при фиксированном x . По выбору управлений k_r ($V_r(T) = W_r$) разложение в степенной ряд функции $z(x) = v_r(T, x) - w(x) = \langle k_r - k, y(\cdot; x, T) \rangle$ начинается с мономов степени выше r . Поэтому справедливы оценки

$$z(x) = \langle y_r, k_r - k \rangle, \quad |z(x)| \leq \|k_r - k\| \cdot \|y_r\| \leq 2 \|k\| \cdot \|y_r\|,$$

где $y_r(\cdot)$ — остаток ряда для y по x . Тогда $\langle k_r, y \rangle = v_r(T, x) \rightarrow w(x)$. Для слабо сходящейся к $u(\cdot)$ подпоследовательности $\{u_j, j \geq 1\}$ получим $\langle u_j, y \rangle \rightarrow \langle u, y \rangle = w(x) = \langle k, y \rangle$, $x \in Q$. По теореме единственности для C^ω -функций $\langle u, y \rangle = \langle k, y \rangle$, $x \in U_T$. Итак, для подпоследовательности $\{\langle u_j, \hat{y} \rangle\}$ последовательности $\{\langle k_{r_i}, \hat{y} \rangle\}$ имеем $\langle u_j, \hat{y} \rangle \rightarrow \langle k, \hat{y} \rangle$, что противоречит $\langle k_{r_i}, \hat{y} \rangle \rightarrow \gamma \neq \langle k, \hat{y} \rangle$. Поэтому $\langle k_r, y \rangle = v_r(T, x) \rightarrow \langle k, y \rangle = w(x)$, $x \in U_T$.

Покажем обратное. Пусть для фиксированной функции $w \in C^\omega(U_T)$ выбраны управления k_r в конечномерных подсистемах (4.17) из условий $\|k_r\| \leq \ell = \text{const}$, $V_r(T) = W_r$, $r \geq 1$. В окрестности Q выполняется

$$v_r(T, x) = \langle k_r, y \rangle = W_r' X_r + \langle k_r, y_r \rangle, \quad r \geq 1,$$

$X_r = (x', x' \otimes x', \dots, x' \otimes \dots \otimes x')'$, и $v_r(T, x) \rightarrow w(x)$, $x \in Q$, в силу $\|k_r\| \leq \ell$, $\|y_r\| \rightarrow 0$, $w = W'X$. Выделим слабо сходящуюся в пространстве $L_2^m[0, T]$ подпоследовательность $k_{r_i} \rightharpoonup k$, $i \rightarrow \infty$. Тогда выполняются соотношения

$$v_{r_i}(T, x) \rightarrow \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle, \quad x \in U_T, \quad \langle k, y \rangle = w(x), \quad x \in Q,$$

и по теореме единственности $\langle k, y \rangle = w(x)$, $x \in U_T$, $w \in \mathcal{D}_T$. \square

Отметим, что управления $k(t)$ на отрезке Θ в форме линейных комбинаций $\alpha_j(t - T)$ являются оптимальными ($\|k\|_{L_2(\Theta)} \rightarrow \min$) при решении проблем моментов $\langle \bar{\alpha}_i, k \rangle_\Theta = c_i$, но, вообще говоря, не являются таковыми для двухточечной задачи управления $V_r(0) = 0$, $V_r(T) = W_r$. Это следует из возможной неединственности разложения W_r по столбцам матрицы управляемости $\mathcal{K} = (\mathcal{G}_r', \mathcal{F}_r' \mathcal{G}_r', \dots)$. Выберем базис H_1, \dots, H_p столбцов \mathcal{K} (базис множества достижимости (4.17)) и представим все столбцы \mathcal{K} линейными комбинациями H_i . Тогда $\exp\{\mathcal{F}_r' t\} \mathcal{G}_r' = H \Gamma(t)$, где $H = (H_1, \dots, H_p)$. Строки $(p \times m)$ -матрицы Γ , компоненты которой суть линейные комбинации α_j , линейно независимы на произвольном интервале времени (иначе размерность множества достижимости меньше p). Дифференцируя левую и правую части представления экспоненты, получаем начальную задачу

$$\dot{\Gamma}(t) = N \Gamma(t), \quad \Gamma(0) = (H' H)^{-1} H' \mathcal{G}_r', \quad N = (H' H)^{-1} H' \mathcal{F}_r' H.$$

Управление вида $k_r(t) = \Gamma'(t - T)c$, $c \in \mathbb{R}^p$, решающее двухточечную задачу $V_r(0) = 0$, $V_r(T) = W_r \in \mathcal{L}(\mathcal{K})$, уже будет оптимальным с учетом $k(t) = 0$, $t > \vartheta$. Если $W_r = Hh$, $h \in \mathbb{R}^p$, то $c = \langle \Gamma(\tau - T), \Gamma'(\tau - T) \rangle^{-1} h$, $\tau \in \Theta$. По теореме 16 функция $w : U_T \rightarrow \mathbb{R}$ класса C^ω , имеющая в окрестности нуля представление $w(x) = W'X$, принадлежит \mathcal{D}_T только в случае ограниченности в $L_2^m(\Theta)$ совокупности построенных оптимальных k_r для задач $V_r(0) = 0$, $V_r(T) = W_r$. При этом $v_r(T, x) = \langle k_r, y \rangle \rightarrow w(x)$, $x \in U_T$. Ограничение $k(t) = 0$ ($t > \vartheta$) в общем случае сужает множество \mathcal{D}_T (в частности, из-за единственности решения степенной проблемы моментов).

5. ОПЕРАТОРЫ ИДЕАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ

При решении задач наблюдения часто приходится считаться с возмущениями, существенно влияющими на закон движения. Возникает проблема построения инвариантных или малочувствительных по отношению к определенному классу возмущений операций наблюдения.

5.1. Двойственное описание множества идеально наблюдаемых функций

Пусть движение описывается в $\Omega = (t_1, t_2) \times U \subseteq \mathbb{R}^{n+1}$ уравнением

$$\dot{x} = f(x) + \sum_{i=1}^r \xi_i(t) h^i(x), \quad f, h^i \in C^1(U, \mathbb{R}^n), \quad (5.1)$$

где U — область в \mathbb{R}^n , $\xi(t) = (\xi_1(t), \dots, \xi_r(t))'$ — вектор возмущений, $|\xi_i(t)| \leq \ell = \text{const}$. Предполагается, что допустимые $\xi_i(\cdot)$ являются непрерывными, $[0, T] \subset (t_1, t_2)$ и при $\xi(\cdot) = 0$ решения векторного дифференциального уравнения (5.1) $x(\cdot; x, t)$ ($x \in \mathbb{U} \subseteq U$, $t \in [0, T]$) продолжимы на отрезок времени $[0, t]$. Начальные данные и возмущения неизвестны, доступная информация о движении задается значениями вектор-функции

$$y(t) = g(x(t)), \quad g \in C^1(U, \mathbb{R}^m). \quad (5.2)$$

Пусть априорное ограничение (дополнительная информация) состоит в том, что на отрезке наблюдения $[0, T]$ траектории движения лежат в фиксированной области \mathbb{U} . Это условие выделяет класс решений системы (5.1):

$$\mathcal{X} = \{x(\cdot; x_T, T, \xi): [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^n \mid x(t) \in \mathbb{U}\}.$$

Требуется определить такие *идеально наблюдаемые* (по аналогии с [93, 94]) функции $\varphi: \mathbb{U} \rightarrow \mathbb{R}$, значения которых $\varphi(x_T)$ независимо от допустимой реализации $\xi(\cdot)$ (с учетом включения $x(t) \in \mathbb{U}$) однозначно вычисляются по выходам $y(\cdot; x_T, T, \xi) = g(x(\cdot; x_T, T, \xi)): [0, T] \rightarrow \mathbb{R}^m$ с помощью интегрального оператора:

$$\varphi(x_T) = \int_0^T k(\tau, y(\tau)) d\tau, \quad x_T = x(T), \quad x(\cdot) \in \mathcal{X}. \quad (5.3)$$

Косвенно фиксируем способ обработки измерений $y(t)$. Идеальность оператора означает независимость весовой функции k от реализации возмущений ξ . Считаем допустимые k непрерывными вместе с производными k_y в областях, содержащих $[0, T] \times g(U)$ (или, по крайней мере, $[0, T] \times g(\mathbb{U})$). Если $t_1 \gg 1$ и $x(t) \in \mathbb{U}$, $t \in [0, t_1)$, то независимо от ξ можно вычислять

значения $\varphi(x(jT))$ по информации $y: [(j-1)T, jT] \rightarrow \mathbb{R}^m$ с целью контроля и управления. Требования к оператору (5.3) приводят к ограничениям. На них (как на «идеальные») целесообразно ориентироваться при выборе k , чтобы парировать влияние ξ на точность наблюдения компоненты φ .

Воспользуемся двойственностью задач наблюдения и управления. Выпишем сопряженную систему с линейными ограничениями:

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(x) = k(t, g(x)), \quad v(0, x) = 0, \quad (5.4)$$

$$v_x(t, x) \cdot H(x) = 0, \quad H = (h^1, \dots, h^r), \quad x \in \mathbb{U}, \quad t \in [0, T]. \quad (5.5)$$

В силу продолжимости невозмущенных решений ($\xi = 0$, $x(T) \in \mathbb{U}$) на отрезок времени $[0, T]$ функция $v \in C^1$, которая удовлетворяет линейному уравнению (5.4) в $[0, T] \times \mathbb{U}$, существует и единственна:

$$v(t, x) = \int_0^t k(\tau, y(\tau; x, t))|_{\xi=0} d\tau. \quad (5.6)$$

В операторной форме записи уравнения (5.4), (5.5) принимают вид «стандартной» системы управления в $C^1(\mathbb{U}, \mathbb{R})$ с фазовыми ограничениями:

$$\dot{V}(t) = -\mathcal{A}V(t) + \mathcal{B}K(t), \quad V(0) = 0, \quad (5.7)$$

$$\mathcal{R}V(t) = 0, \quad t \in [0, T], \quad V(t) = v(t, \cdot): \mathbb{U} \rightarrow \mathbb{R}, \quad (5.8)$$

$$\mathcal{A}V(t) = v_x(t, \cdot) f(\cdot), \quad \mathcal{R}V(t) = v_x(t, \cdot) H(\cdot), \quad \mathcal{B}K(t) = k(t, g(\cdot)).$$

Поставим цель: описать идеально наблюдаемые функции φ с помощью множества достижимости системы (5.4), (5.5). Это позволяет на этапе построения весовой функции k в (5.3) использовать методы теорий управления и линейных граничных задач. В частности, для билинейной системы

$$\dot{x} = Ax + \sum_{i=1}^r \xi_i(t) B_i x + \xi_0(t) B_0, \quad y = Gx, \\ \varphi(x_T) = h' x_T = \int_0^T k'(\tau) y(\tau) d\tau \quad \forall \xi(\cdot), \forall x_T,$$

где A , B_i , G — постоянные матрицы размерностей $n \times n$, $m \times n$, $B_0 \in \mathbb{R}^n$, $h \in \mathbb{R}^n$, по существу имеем задачу в терминах линейной алгебры. Здесь остановимся только на общем случае.

ТЕОРЕМА 17. Множество Φ^* функций $\varphi: \mathbb{U} \rightarrow \mathbb{R}$, определяемых интегральными операторами идеального наблюдения (5.3), совпадает с множеством достижимости $\mathcal{D}_T^* = \{v(T, \cdot): \mathbb{U} \rightarrow \mathbb{R}\}$ системы управления (5.4) с фазовыми ограничениями (5.5).

Доказательство. Фиксируем допустимое управление k и соответствующий элемент $v(T, \cdot) \in \mathcal{D}_T^*$. Тогда в силу ограничения (5.5) функция v независимо от ξ будет также удовлетворять в $[0, T] \times \mathbb{U}$ уравнению

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot [f(x) + H(x)\xi(t)] = k(t, g(x)), \quad v(0, x) = 0. \quad (5.9)$$

Рассмотрим на отрезке времени $[0, T]$ произвольное решение $x(t) \in \mathbb{U}$ возмущенной системы (5.1). Подставляя $x(t)$ в (5.9) и интегрируя обе части по $t \in [0, T]$, получим равенство (5.3) для $\varphi = v(T, \cdot)$, т. е. $\mathcal{D}_T^* \subseteq \Phi^*$.

Обратно, пусть для некоторых k , φ выполнено интегральное представление (5.3). Полагая $\xi = 0$, $x(T) \in \mathbb{U}$, в силу формулы (5.6) получаем $\varphi(x_T) = v(T, x_T)$, т. е. $\varphi = v(T, \cdot)$ в области \mathbb{U} . Для справедливости включения $\varphi \in \mathcal{D}_T^*$ осталось доказать выполнение фазового ограничения (5.5). Предположим противное: для некоторых j , t_* , x_*

$$v_x(t_*, x_*) \cdot h^j(x_*) \neq 0, \quad (t_*, x_*) \in (0, T) \times \mathbb{U}.$$

Положим, например, $\xi_{*j} = (t - t_* + \varepsilon)^2(t - t_* - \varepsilon)^2$, $t \in (t_* - \varepsilon, t_* + \varepsilon)$, $0 < \varepsilon \ll 1$. Вне ε -окрестности t_* доопределим $\xi_{*j} = 0$, остальные компоненты $\xi_{*i} \equiv 0$, $i \neq j$. Иными словами «возмутим j -ю компоненту $\xi = 0$ » в окрестности момента времени t_* . Подставим $\xi = \xi_*$ в (5.9). Для достаточно малого $\varepsilon > 0$ решения $x(\cdot; x, t, \xi_*)$ при $\|x - x_*\| < \varepsilon$, $|t - t_*| < \varepsilon$ продолжимы на отрезок $[0, T]$. Поэтому решение \tilde{v} уравнения (5.9) при $\xi = \xi_*$, определяемое формулой вида (5.6) ($\xi = \xi_*$), существует в некоторой окрестности (трубке) $S \subseteq [0, T] \times \mathbb{U}$ интегральной кривой $\{t, x(t; x_*, t_*, \xi_*)\}$, $t \in [0, T]$, причем $\tilde{v} \in C^1(S)$. Вычитая из (5.9) ($\xi = \xi_*$) уравнение (5.4), получим

$$(\tilde{v} - v)_t + (\tilde{v} - v)_x \cdot [f + H\xi_*] = -v_x \cdot H\xi_*, \quad (t, x) \in S,$$

$\tilde{v}(0, x) = 0$, $v(0, x) = 0$. Подставим $x = x(t) = x(t; x_*, t_*, \xi_*)$ и проинтегрируем по $t \in [0, T]$. На указанном решении из соотношений

$$\tilde{v}(t, x(t)) - v(t, x(t)) = 0, \quad t \in [0, t_* - \varepsilon],$$

$$d_t[\tilde{v}(t, x(t)) - v(t, x(t))] = 0, \quad t \in (t_* + \varepsilon, T),$$

$$d_t[\tilde{v}(t, x(t)) - v(t, x(t))] \neq 0, \quad t \in (t_* - \varepsilon, t_* + \varepsilon),$$

следует $\tilde{v}(T, x_T) \neq v(T, x_T) = \varphi(x_T)$, ($\varepsilon \ll 1$, $d_t \equiv d/dt$). Поскольку значение $\tilde{v}(T, x_T)$ равно интегралу в представлении (5.3) и $x(t) \in \mathbb{U}$, $t \in [0, T]$, то равенство (5.3) не выполняется в точке $x(T; x_*, t_*)$, $\xi = \xi_*$. Полученное противоречие влечет справедливость ограничения (5.5). \square

Если направления возмущений h^i фиксированы, то получаем задачу управления не только конечным фазовым состоянием $v(T, \cdot) = \varphi$, но и градиентом $v_x(t, \cdot)$. Обеспечив в подходящих нормах аппроксимации $v(T, \cdot) \approx \varphi$, $v_x(t, \cdot)H \approx 0$, получим малочувствительный к возмущениям интегральный оператор наблюдения. Обратно, можно решать невозмущенную задачу $v(T, \cdot) = \varphi$, $\xi = 0$, и тогда условие $v_x(t, \cdot)h = 0$ даст описание инвариантных направлений h . Это характеристика пары (φ, k) .

5.2. Техника степенных рядов

В предположениях вещественной аналитичности вектор-функций f , h^i , g в области $\{x : \|x\| = \max |x_i| < a\}$, $f(0) = h^i(0) = 0$, $g(0) = 0$, существует окрестность нуля, в которой f , h^i , g представимы степенными рядами. Допустимыми считаем непрерывные в $[0, T] \times \{y : \|y\| < b\}$ и вещественные аналитические по y весовые функции $k(t, y)$ ($k(t, 0) = 0$), сохраняющие непрерывность по совокупности аргументов и при комплексных y (из достаточно малой окрестности в \mathbb{C}^m вещественного куба $\|y\| < b$). Для функции $v(t, \cdot)$ коэффициенты непрерывно дифференцируемы по t , ряды сходятся равномерно на отрезке $[0, T]$ при фиксированном x , $\|x\| < \varepsilon$.

Приравняем в уравнениях (5.4), (5.5) слева и справа однородные полиномы одинаковой степени (верхний индекс): $v^{(i)}(0, x) = 0$,

$$\begin{aligned} v_t^{(p)}(t, x) + \sum_{i=1}^p v_x^{(i)}(t, x) \cdot f^{(p-i+1)}(x) &= k^{(1)}(t, g^{(p)}(x)) + \\ &+ \dots + k^{(p)}(t, g^{(1)}(x)), \quad \sum_{i=1}^p v_x^{(i)}(t, x) \cdot h^{j(p-i+1)}(x) = 0. \end{aligned}$$

В терминах симметрических полилинейных форм:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_t^{(p)}(t, x, \dots, x) + \sum_{i=1}^p \sum_{q=1}^i \tilde{v}^{(i)}(t, x, \dots, \tilde{f}^{(p-i+1)}, \dots, x) &= \\ = k^{(1)}(t, \tilde{g}^{(p)}(x, \dots, x)) + \dots + \tilde{k}^{(p)}(t, g^{(1)}(x), \dots, g^{(1)}(x)) + \\ + \sum_{i_1 + \dots + i_{p-1} = p} \tilde{k}^{(p-1)}(t, \tilde{g}^{(i_1)}(x, \dots, x), \dots, \tilde{g}^{(i_{p-1})}(x, \dots, x)), \\ \sum_{i=1}^p \sum_{q=1}^i \tilde{v}^{(i)}(t, x, \dots, \tilde{h}^{j(p-i+1)}(x, \dots, x), \dots, x) &= 0. \end{aligned}$$

Здесь $p \geq 1$, $1 \leq j \leq r$, индекс q указывает номер аргумента $\tilde{h}^{j(\dots)}$, время t считаем параметром. Используя операцию прямого произведения \otimes ,

приравняем коэффициенты при одинаковых мономах $x_{i_1} \dots x_{i_p}$. Для уравнения (5.4) получаем матричное представление (4.11). А фазовые ограничения (5.5) вследствие соотношений

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^p \sum_{q=1}^i E \otimes \dots \otimes \tilde{H}_j^{(p-i+1)'} \otimes \dots \otimes E \cdot \tilde{V}^{(i)}(t) &= 0, \\ \tilde{H}_j^{(p)} X^{(p)} &= \tilde{h}^{(p)}(x, \dots, x) = h^{(p)}(x), \quad X^{(p)} = x \otimes \dots \otimes x, \\ \tilde{V}^{(p)'} X^{(p)} &= \tilde{v}^{(p)}(t, x, \dots, x) = v^{(p)}(t, x), \quad \tilde{V}^{(p)}(0) = 0, \end{aligned}$$

преобразуются к виду

$$\mathcal{H}_j' V(t) = 0, \quad t \in [0, T], \quad 1 \leq j \leq r. \quad (5.10)$$

Здесь вектор $V = (V^{(1)'}, \tilde{V}^{(2)'}, \dots)'$, первые n строк матрицы \mathcal{H}_j равны $(H_j^{(1)}, \tilde{H}_j^{(2)}, \dots)$ (аналогично \mathcal{F} в (4.11)), следующие n^2 строк —

$$(0, H_j^{(1)} \otimes E + E \otimes H_j^{(1)}, \tilde{H}_j^{(2)} \otimes E + E \otimes \tilde{H}_j^{(2)}, \dots), \dots \quad (5.11)$$

Если умножить обе части векторно-матричных уравнений (4.11) и (5.10) скалярно на вектор $X = (x', X^{(2)'}, X^{(3)'}, \dots)'$, то получим (5.4), (5.5), $v(t, x) = V'(t)X$. Множество достижимости $\mathcal{D}_T = \{v(T, \cdot)\}$ определяется $\{V(T)\}$ в силу $v(T, \cdot) \leftrightarrow V(T)$. Матрицы \mathcal{F} , \mathcal{G} , \mathcal{H}_j имеют блочно треугольную структуру. Это позволяет для приближенного решения задачи идеального наблюдения ограничиться конечномерной подсистемой.

Замечание 1. Аналогично рассматривается нестационарный случай $f = f(t, x)$, $h^i = h^i(t, x)$, $g = g(t, x)$: матрицы \mathcal{F} , \mathcal{H}_i будут зависеть от времени. В контексте предыдущего пункта предполагаем непрерывность по совокупности переменных и гладкость по x в области Ω . Условия инвариантности те же: $v_x(t, \cdot)h^i(t, \cdot) = 0$. При этом допустимы и кусочно непрерывные ξ , если для непрерывной v рассматривать сопряженное уравнение в частных производных вне конечного числа сечений $t = t_j$. Можно ставить и задачу прогнозирования, но при отсутствии «всякого контроля над возмущениями» на промежутке $(\vartheta, T]$ оценки $\varphi(x(T))$ могут быть слишком грубыми.

Кратко остановимся на случае параметрического возмущения, когда можно воспользоваться методом малого параметра:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(t, x) + \mu h(t, x), \quad y = g(t, x), \quad |\mu| < \varepsilon, \\ \|x\| &< a, \quad t \in [0, T], \quad f(t, 0) = h(t, 0) = 0, \quad g(t, 0) = 0. \end{aligned}$$

Приравняем в сопряженной системе коэффициенты при μ^p :

$$\begin{aligned} v(t, x, \mu) &= \sum_{p=0}^{\infty} v_p(t, x) \mu^p, \\ \partial_t v_0(t, x) + \partial_x v_0(t, x) \cdot f(t, x) &= k(t, g(t, x)), \dots, \\ \partial_t v_p(t, x) + \partial_x v_p(t, x) \cdot f(t, x) + \partial_x v_{p-1}(t, x) \cdot h(t, x) &= 0, \dots \end{aligned} \quad (5.12)$$

Если выбором функции k добиться выполнения условия $\partial_x v_0 \cdot h = 0$, то $\varphi = v_0(T, \cdot)$ — идеально наблюдаемая компонента (f, g) в силу

$$v = v_0(t, x): \quad \varphi(x_T) = \int_0^T k(\tau, y(\tau)) d\tau, \quad \|x(\tau; \mu)\| < a. \quad (5.13)$$

Учитывая более узкий класс возмущений, можно расширить множество идеально наблюдаемых компонент. Достаточно потребовать выполнения условий $v_i(T, x) = 0$, $i \geq 1$, что влечет равенство $v(T, x, \mu) = v_0(T, x)$. Если выбором k добиться $v_1(T, x) = 0$, то $v(T, x) = v_0(T, x) + o(\mu)$ и можно использовать равенство (5.13) в качестве приближенного.

В операторной форме и «координатной» записи система непрямого управления (5.12) перепишется компактно в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{V}_0(t) &= -\mathcal{A}(t)V_0(t) + \mathcal{B}(t)K(t), \quad V_0(0) = 0, \\ \dot{V}_1(t) &= -\mathcal{A}(t)V_1(t) - \mathcal{R}(t)V_0(t), \quad V_1(0) = 0, \dots, \\ \dot{V}_p(t) &= -\mathcal{A}(t)V_p(t) - \mathcal{R}(t)V_{p-1}(t), \quad V_p(0) = 0, \dots, \\ \mathcal{A}(t)V_i(t) &= \partial_x v_i(t, \cdot) f(t, \cdot), \quad \mathcal{R}V_i = \partial_x v_i(t, \cdot) h(t, \cdot), \\ V_i(t) &= v_i(t, \cdot), \quad K(t) = k(t, \cdot), \quad \mathcal{B}K = k(t, g(t, \cdot)), \\ \dot{V}_0(t) &= -\mathcal{F}'(t)V_0(t) + \mathcal{G}'(t)K(t), \quad V_0(0) = 0, \\ \dot{V}_1(t) &= -\mathcal{F}'(t)V_1(t) - \mathcal{H}'(t)V_0(t), \quad V_1(0) = 0, \dots, \\ \dot{V}_p(t) &= -\mathcal{F}'(t)V_p(t) - \mathcal{H}'(t)V_{p-1}(t), \quad V_p(0) = 0, \dots \end{aligned}$$

Здесь $V_i = (V_i^{(1)'}, \dots, \tilde{V}_i^{(r)'}, \dots)'$, $\tilde{V}_i^{(\nu)'}(t)X^{(\nu)} = v_i^{(\nu)}(t, x)$, матрицы \mathcal{F} , \mathcal{G} и вектор K определяются как и ранее, первые n строк \mathcal{H} равны

$$(H^{(1)}, \tilde{H}^{(2)}, \tilde{H}^{(3)}, \dots), \quad \tilde{H}^{(\nu)}(t)X^{(\nu)} = \tilde{h}(t, \dots, x) = h^{(\nu)}(t, x),$$

следующие блоки n^q строк — согласно записи (5.11) (без индекса j).

6. УСТОЙЧИВОСТЬ ОПЕРАТОРОВ НАБЛЮДЕНИЯ

Прежде чем переходить к уточнению понятия устойчивости операторов наблюдения, исследуем аналитическую структуру элементов множества достижимости $\mathcal{D}_T = \{v(T, \cdot)\}$ линейной сопряженной системы управления. В стационарном линейном случае, когда $\dot{x} = Fx$, $y = Gx$, имеем $\mathcal{D}_T = \{V(T)\} = \mathcal{L}(\mathcal{K})$, где \mathcal{L} — линейная оболочка столбцов матрицы управляемости $\mathcal{K} = (G', F'G', \dots, F'^{m-1}G')$. Попытаемся найти аналог такого конечного описания в общем (бесконечномерном) случае.

6.1. Локальное представление элементов \mathcal{D}_T

Рассмотрим вещественную аналитическую систему наблюдения (f, g) :

$$\dot{x} = f(x), \quad y = g(x), \quad x \in U \subseteq \mathbb{R}^n, \quad y(\cdot): [0, T] \rightarrow \mathbb{R}.$$

Для упрощения обозначений пишем $f, g \in C^\omega(U)$ и считаем $m = 1$, $\vartheta = T$, т. е. остановимся на анализе наблюдаемости по скалярным наблюдениям на отрезке $[0, T]$. Это сужение задачи в дальнейшем непринципиально. Кроме того, ограничимся линейными весовыми функциями обработки измерений $k(t, y) = k(t)y$. Допустимы $k(\cdot) \in C[0, T]$ (при необходимости $k(\cdot) \in KC$). Для конечномерного представления $y(\cdot)$ (см. §2) этого достаточно.

Попытаемся представить элементы множества достижимости

$$\mathcal{D}_T = \{v(T, \cdot): U_T \rightarrow \mathbb{R} \mid k(t, y) = k(t)y, \quad v(T, x) = \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle\}$$

в форме линейных комбинаций конечного числа функций $L_f^i g$, где

$$L_f^0 g(x) = g(x), \quad L_f^{i+1} g(x) = \partial_x(L_f^i g(x)) \cdot f(x), \quad x \in U.$$

В приложениях обычно компоненты вектор-функций f, g являются суперпозициями элементарных функций, тогда и $L_f^i g$ таковые. В операторных терминах последовательные производные $L_f^i g = \mathcal{A}^i B$ ($B = g$, $\mathcal{A} = \partial_x(\cdot)f$) представляют аналог столбцов матрицы управляемости:

$$(f, g) = (F, G) \Rightarrow L_f^i g(x) = GF^i x, \quad F'^{j-1}G' - j\text{-й столбец } \mathcal{K}.$$

Производные выхода $y^{(i)}(t)$ равны $L_f^i g(x(t))$. Теоретически удобно исследовать разрешимость системы уравнений $L_f^i g(x) = y^{(i)}(T)$, $0 \leq i \leq n-1$, относительно $x = x_T$ в области U_T . Но последовательное дифференцирование измерений $y(t)$ практически неприемлемо. В этом контексте интегральные операторы корректны: каждая операция интегрирования производится независимо от другой и происходит сглаживание измерений.

Последующие построения носят локальный характер. Фиксируем произвольную точку $\bar{x} \in U_T$ и достаточно малый куб

$$\Pi = \{x \in \mathbb{R}^n : \|x - \bar{x}\| = \max |x_i - \bar{x}_i| < \delta\} \subset U_T, \quad \bar{\Pi} \subset U_T.$$

В силу теоремы единственности для вещественных аналитических функций выполнено $y|_{[0,T]} \leftrightarrow y|_{[t_1,t_2]}$, $0 \leq t_1 < t_2 \leq T$. Поэтому для теоретического анализа наблюдаемости без существенного ограничения общности можно считать отрезок наблюдения таким, что функция $y(t; x, T)$ на множестве $\{(t, x)\} = (-\varepsilon, T + \varepsilon) \times \Pi$, $\varepsilon > 0$, разлагается в ряд по степеням $(t - T)$ и компонент вектора $x - \bar{x}$. Степенные ряды по $x - \bar{x}$ в кубе Π для производных и элементов множества достижимости

$$L_i(x) = L_f^i g(x) = y^{(i)}(T; x, T), \quad w(x) = v(T, x) = \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle_{L_2[0,T]}$$

определяют голоморфные функции $L_i^c : P \rightarrow \mathbb{C}$, $w^c : P \rightarrow \mathbb{C}$:

$$L_i^c|_{\Pi} = L_i|_{\Pi}, \quad w^c|_{\Pi} = w|_{\Pi}, \quad P = \{z \in \mathbb{C}^n : \|z - \bar{x}\| = \max |z_i - \bar{x}_i| < \delta\}.$$

По непрерывности L_i^c , w^c продолжаются на \bar{P} (иначе уменьшим δ).

Воспользуемся результатами теории функций комплексных переменных (см. § 2.2). Рассмотрим идеал J в кольце \mathcal{H}_n ростков голоморфных функций в точке \bar{x} , порожденный множеством $\{L_i^c : P \rightarrow \mathbb{C}, i \geq 0\}$. Элементы J — конечные линейные комбинации ростков \hat{L}_j^c с коэффициентами из \mathcal{H}_n . Пусть окрестности Q_i точки $z_0 = \bar{x}$ (полюскруги P_i в подходящем базисе \mathbb{C}^n), базисные функции h_1, \dots, h_r , константы ϱ_i , $i \geq 1$, выбраны согласно теореме [87, с. 44]. Используем обозначения, принятые в § 2.

Фиксируем номера $s \geq 1$, $p \geq 1$ из условий $\bar{Q}_s \subset P$ и справедливости в достаточно малой окрестности $Q_s \forall j \geq p$ представлений

$$L_j^c(z) = \sum_{\nu=0}^{p-1} \beta_{j\nu}(z) L_\nu^c(z), \quad \|\beta_{j\nu}\|_{Q_s} \leq \varrho \|L_j^c\|_{Q_s}, \quad (6.1)$$

$$\beta_{j\nu} \in \mathcal{O}(Q_s, \mathbb{C}), \quad 0 \leq \nu \leq p-1, \quad j \geq p, \quad \varrho > 0.$$

Это возможно, поскольку все функции L_j^c в окрестностях Q_i , $i \geq 1$, являются линейными комбинациями голоморфных функций h_1, \dots, h_r . Последние, в свою очередь, в некоторой окрестности точки \bar{x} представимы комбинациями конечного числа L_ν^c по определению идеала J (коэффициенты — голоморфные функции). Существование константы ϱ , независимой от номеров ν и j , следует из оценок в теореме, приведенной в § 2.2.

Итак, без существенного ограничения общности полагаем, что на множестве $\{(t, x)\} = (-\varepsilon, T + \varepsilon) \times \Pi$, $\varepsilon > 0$, выход $y(t; x, T)$ представим рядом

$$\begin{aligned} y(t; x, T) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(t-T)^j}{j!} y^{(j)}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(t-T)^j}{j!} L_j(x) = \\ &= \sum_{j, i_1, \dots, i_n \geq 0} b_{j, i_1, \dots, i_n} \cdot (t-T)^j \prod_{\nu=1}^n (x_\nu - \bar{x}_\nu)^{i_\nu}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Тогда для $w(x) = v(T, x) = \langle k, y(\cdot; x, T) \rangle$ при $x \in \Pi$ справедливо

$$w(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j L_j(x), \quad c_j = \langle k, (\tau - T)^j \rangle / j!. \quad (6.3)$$

По теореме Абеля о сходимости степенных рядов из разложений (6.2) и (6.3) следует, что в открытом поликруге P определены функции

$$w^c(z) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j L_j^c(z), \quad z \in P, \quad w^c|_{\Pi} = w|_{\Pi}, \quad L_j^c|_{\Pi} = L_j|_{\Pi}.$$

Используя представление (6.1), получим в окрестности Q_s

$$w^c(z) = \sum_{j=0}^{p-1} c_j L_j^c + c_p \sum_{\nu=0}^{p-1} \beta_{p\nu} L_\nu^c + c_{p+1} \sum_{\nu=0}^{p-1} \beta_{p+1,\nu} L_\nu^c + \dots, \quad (6.4)$$

а при вещественных значениях аргумента: $\eta_{i\nu}(x) \equiv \operatorname{Re} \beta_{i\nu}(x)$,

$$w(x) = \sum_{j=0}^{p-1} c_j L_j(x) + c_p \sum_{\nu=0}^{p-1} \eta_{p\nu}(x) L_\nu(x) + c_{p+1} \sum_{\nu=0}^{p-1} \eta_{p+1,\nu}(x) L_\nu(x) + \dots$$

Вещественная часть голоморфной функции $\beta_{i\nu}(x)$ является вещественной аналитической в пересечении $\mathcal{O}_s \cap \mathbb{R}^n \subset \Pi$ (см. [8, с. 224]). Знак тождества \equiv используем иногда в смысле равенства по определению.

ЛЕММА 1. *Ряд в (6.4) сходится абсолютно и равномерно в Q_s .*

Доказательство. Достаточно доказать абсолютную и равномерную в области Q_s сходимости рядов $c_\nu + c_p \beta_{p\nu}(z) + c_{p+1} \beta_{p+1,\nu}(z) + \dots$, конечной линейной комбинацией которых и получается разложение в ряд (6.4). Сходящийся степенной ряд (6.2) определяет голоморфную функцию

$$\eta(\zeta, z), \quad |\zeta - T| < T + \varepsilon, \quad z \in P, \quad \eta|_A = y|_A, \quad A \equiv (-\varepsilon, 2T + \varepsilon) \times \Pi.$$

При фиксированном $z \in P$ вследствие (6.2) и неравенств Коши

$$\begin{aligned} \frac{|L_j^c(z)|}{j!} &\leq \max_{\zeta} \frac{|\eta(\zeta, z)|}{\tilde{T}^j}, \quad |\zeta - T| = \tilde{T}, \quad T < \tilde{T} < T + \varepsilon, \\ \|L_j^c\|_P &\leq j! L \tilde{T}^{-j}, \quad L \equiv \sup_{\zeta, z} |\eta(\zeta, z)|, \quad |\zeta - T| = \tilde{T}, \quad z \in P, \end{aligned}$$

где $L < +\infty$ в силу $\bar{\Pi} \subset U_T$, $\bar{P} \subset U_T^c$ (δ мало). С учетом

$$|c_i| i! = \left| \int_0^T k(\tau) (\tau - T)^i d\tau \right| \leq T^i \ell, \quad \ell \equiv \int_0^T |k(\tau)| d\tau,$$

в окрестности Q_s получаем последовательность оценок:

$$\begin{aligned} |c_\nu| + |c_p| |\beta_{p\nu}| + |c_{p+1}| |\beta_{p+1,\nu}(z)| + \dots &\leq \\ &+ |c_\nu| + |c_p| \|\beta_{p\nu}\|_{Q_s} + |c_{p+1}| \|\beta_{p+1,\nu}\|_{Q_s} + \dots \leq \\ &\leq |c_\nu| + \varrho |c_p| \|L_p^c\|_P + \varrho |c_{p+1}| \|L_{p+1}^c\|_P + \dots \leq \\ &\leq |c_\nu| + \varrho \ell L q^p + \varrho \ell L q^{p+1} + \dots, \quad q = T \tilde{T}^{-1} < 1. \end{aligned}$$

□

Заменим при $t \in (-\varepsilon, T + \varepsilon)$, $x \in Q_s \cap \mathbb{R}^n$ в представлении

$$y(t; x, T) = L_0(x) + (t - T)L_1(x) + 0.5(t - T)^2 L_2(x) + \dots$$

производные L_j , $j \geq p$, линейными комбинациями согласно разложениям (6.1) и «соберем коэффициенты» при функциях L_0, \dots, L_{p-1} . Получим

$$\begin{aligned} y(t; x, T) &= \sum_{i=0}^{p-1} \gamma_i(t, x) L_i(x), \quad L_i \equiv L_f^i g, \\ v(T, x) &= \sum_{i=0}^{p-1} \sigma_i(x) L_i(x), \quad \sigma_i(x) \equiv \langle k, \gamma_i(\cdot, x) \rangle, \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$x \in Q_s \cap \mathbb{R}^n, \quad t \in (-\varepsilon_0, T + \varepsilon_0), \quad \varepsilon_0 > 0, \quad T + \varepsilon_0 < \tilde{T} < T + \varepsilon.$$

В силу леммы абсолютная и равномерная сходимость комплексных функциональных рядов обеспечивает возможность перегруппировки слагаемых и вещественную аналитичность функций $\gamma_i(t, x)$, $\sigma_i(x)$. Результат является следствием неравенств Коши и оценок в окрестности Q_s коэффициентов $\beta_{j\nu}$ из представлений (6.1) с константой $\varrho \neq \varrho(\nu, j)$.

Замечание 1. Можно использовать разложение функции $y(t; x, T)$ в степенной ряд по $t - t_*$, $t_* \in [0, T]$. Тогда получится такое же конечное представление (6.5), только в правой части у функций $\gamma_i(t, x)$, $L_i(x)$ вместо $x = x(T)$ будет аргумент $x_* = x(t_*; x, T)$ из окрестности точки $\bar{x}_* = x(t_*; \bar{x}, T)$, а $t \in (t_* - \varepsilon_*, t_* + \varepsilon_*) = I_*$. При этом возможно включение $I_* \supset [0, T]$ для заранее фиксированного значения T . Если удалось получить выражение какой-либо производной через предыдущие в форме

$$L_r(x) = \sum_{\nu=0}^{r-1} \alpha_\nu(x) L_\nu(x), \quad \alpha_\nu \in C^\omega(U_T),$$

то в формуле (6.5) можно считать $p = r$. При $p > r$ представления функций L_{r+1}, \dots, L_{p-1} через предшествующие L_0, \dots, L_{r-1} получаются дифференцированием этого выражения вдоль поля f .

В локальной постановке задачи наблюдения неопределенность в начальных данных $x(T)$ мала и требуется исследовать наблюдаемость в окрестности опорного движения с $x(T) = \bar{x}$. Поэтому сформулируем итог проведенных рассуждений в следующей форме.

ТЕОРЕМА 18. Пусть $f, g \in C^\omega(U)$, отрезок $[0, T]$ и область $U_T = \{x(T)\}$ достаточно малы ($U_T: \|x - \bar{x}\| < \delta$). Тогда в U_T элементы множества достижимости $\mathcal{D}_T = \{v(T, \cdot) | k(t, y) = k(t)y\}$ имеют представление (6.5), где функции $\gamma_i(t, x)$ являются вещественными аналитическими в области $(t', t'') \times U_T \supset [0, T] \times U_T$, а функции $\sigma_i(x)$ — в области U_T ($\gamma_i \neq \gamma_i(k)$).

В отличие от линейного случая, в полученном конечном разложении элементов множества достижимости по «столбцам матрицы управляемости» $\mathcal{A}^i B = L_f^i g$ коэффициенты σ_i являются функциями фазового состояния. Если у набора L_0, \dots, L_{p-1} имеются два различных общих нуля в области U_T , то пара (f, g) заведомо неполностью наблюдаема в U_T . При $m > 1$ имеем $\langle k, y \rangle_{L_2^m} = \langle k_1, y_1 \rangle + \dots + \langle k_m, y_m \rangle$ и представление вида (6.5) останется в силе, только σ_i — строки $(\sigma_{i1}, \dots, \sigma_{im})$.

Результат обобщает следующие построения. При $f = Fx$, $g = Gx$

$$y(t; x, T) = G \exp\{(t - T)F\}x = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(t - T)^i}{i!} GF^i x.$$

Для номеров $j \geq p$, $p = \text{rank}(G', F'G', \dots, F'^{m-1}G')_{n \times n}$, можно строки GF^j выразить как линейные комбинации p строк G, GF, \dots, GF^{p-1} . Меняя порядок суммирования, получаем $\forall t \in \mathbb{R}, \forall x \in \mathbb{R}^n$

$$y(t; x, T) = \sum_{j=0}^{p-1} \gamma_j(t) GF^j x = \sum_{j=0}^{p-1} \gamma_j(t) L_j(x),$$

$$v(T, x) = \langle k, y \rangle = \sum_{j=0}^{p-1} \sigma_j L_j(x), \quad \sigma_j = \langle k, \gamma_j \rangle_{L_2[0, T]}.$$

Такие функциональные коэффициенты $\gamma_j(t)$ обладают свойством

$$\gamma(T) = (\gamma_0(T), \dots, \gamma_{p-1}(T))' = e_1, \quad \dot{\gamma}(T) = e_2, \quad \dots, \quad \gamma^{(p-1)}(T) = e_p,$$

как и $\gamma_j(t, x)$, построенные в (6.5): $\gamma(T, x) = e_1, \gamma_t(T, x) = e_2, \dots, \{e_i\}$ — канонический базис \mathbb{R}^n . Впрочем, суммированием рядов заниматься необязательно. Достаточно воспользоваться представлением матричной экспоненты $\exp\{Ft\} = \alpha_0(t)E + \dots + \alpha_{p-1}(t)F^{p-1}$. Здесь (как и при $m > 1$) в качестве p можно взять степень характеристического или минимального аннулирующего полинома матрицы F . Поиск $\alpha_j(t)$ сводится к решению линейного однородного скалярного дифференциального уравнения p -го порядка.

6.2. Устойчивость к вариациям весовых функций

Перейдем к вопросу об устойчивости локального базиса наблюдаемых компонент к малым вариациям весовых функций $k(\cdot)$, что существенно с вычислительной точки зрения. Для этого установим важное свойство коэффициентов $\gamma_i(t, x)$. Само представление вида (6.5) неединственно: можно формально увеличить значение p (полагая соответствующие $\gamma_j = 0$), изменить γ_i добавлением нетривиальной тождественной нулю комбинации производных L_j и т. п. Фиксируем в разложении (6.5) именно те коэффициенты $\gamma_j(t, x)$, которые построены выше в соответствии с приведенной в разделе 2.2 теоремой [87] (T, U_T достаточно малы):

$$\gamma_j(t, x) = \frac{(t-T)^j}{j!} + \sum_{\nu=p}^{\infty} \frac{(t-T)^\nu}{\nu!} \eta_{\nu j}(x), \quad 0 \leq j \leq p-1,$$

$$\eta_{\nu j}(x) = \operatorname{Re} \beta_{\nu j}(x), \quad t \in (-\varepsilon_0, T + \varepsilon_0), \quad \varepsilon_0 > 0, \quad x \in U_T, \quad m = 1.$$

Фиксируем произвольную полную в $L_2[0, T]$ систему $\{k_i, i \geq 1\}$. Тогда для элементов $w_i(x) = v_i(T, x) = \langle k_i, y(\cdot; x, T) \rangle$, $x \in U_T$, получим

$$\begin{pmatrix} w_1(x) \\ w_2(x) \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle k_1, \gamma_0 \rangle & \dots & \langle k_1, \gamma_{p-1} \rangle \\ \langle k_2, \gamma_0 \rangle & \dots & \langle k_2, \gamma_{p-1} \rangle \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_0(x) \\ \vdots \\ L_{p-1}(x) \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

ЛЕММА 2. В представлении (6.6) элементов множества достижимости $w_i \in \mathcal{D}_T$, $i \geq 1$, среди строк матрицы $\Gamma = \{\langle k_i, \gamma_j(\cdot, x) \rangle\}$ при любом фиксированном $x \in U_T$ можно найти p линейно независимых строк.

Без ограничения общности предполагаем, что базис строк матрицы находится среди p первых строк. В матричной записи получаем представление $\Gamma' = (M, MN)$, $M = M_{p \times p}$. Предположим противное:

$$\operatorname{rank} M < p \Rightarrow \Gamma c = 0, \quad c = (c_0, \dots, c_{p-1})' \neq 0, \quad x = \hat{x} \in U_T.$$

Тогда выполняется равенство $\langle k_i, c' \gamma \rangle = 0$, $\gamma = (\gamma_0, \dots, \gamma_{p-1})'$. В силу полноты системы $\{k_i, i \geq 1\}$ в пространстве L_2 имеем $\forall t \in [0, T]$

$$c' \gamma(t, \hat{x}) = \sum_{j=0}^{p-1} \frac{(t-T)^j}{j!} c_j + \frac{(t-T)^p}{p!} \sum_{j=0}^{p-1} \eta_{pj}(\hat{x}) c_j + \dots = 0.$$

Отсюда все $c_j = 0$ и получаем противоречие.

Пусть пара (f, g) вещественно аналитична в $U \subseteq \mathbb{R}^n$. Фиксируем T и окрестность Q некоторой опорной точки $\bar{x} \in U$, для которых справедливо конечное представление (6.5), а также любую полную в $L_2[0, T]$ систему $\{k_i, i \geq 1\}$ допустимых весовых функций обработки измерений.

ТЕОРЕМА 19. *Если область неопределенности U_T ($\bar{x} \in U_T \subseteq Q$) достаточно мала, то можно выделить такие k_{i_1}, \dots, k_{i_q} , что:*

- 1) элементы $w_{i_\nu}(x) = v_{i_\nu}(T, x) = \langle k_{i_\nu}, y \rangle$ ($x \in U_T$, $1 \leq \nu \leq q$) образуют базис множества достижимости \mathcal{D}_T (и $\Phi(U_T)$);
- 2) базис множества \mathcal{D}_T образуют также функции $\tilde{w}_{i_\nu}(x) = \langle k_{i_\nu} + \xi_{i_\nu}, y \rangle$ при достаточно малых возмущениях $\|\xi_{i_\nu}\|_{L_1} < \tilde{\varepsilon}$.

Доказательство. Считаем область U_T окрестностью опорной точки $\bar{x} \in U$ (требование малости U_T будет уточняться). Рассмотрим идеал $\tilde{J} \subset \mathcal{H}_{2n}$ ростков голоморфных функций в точке $(\bar{x}, \bar{x}) \in U_T \times U_T$, порожденный

$$\{\Delta L_i^c : P \times P \rightarrow \mathbb{C}, i \geq 0\}, \quad \Delta L_i^c(x^1, x^2) = L_i^c(x^1) - L_i^c(x^2).$$

Используем построения из доказательства теоремы 18. Представления

$$\Delta L_j^c(z^1, z^2) = \sum_{\nu=0}^{q-1} \tilde{\beta}_{j\nu}(z^1, z^2) \Delta L_\nu^c(z^1, z^2), \quad (6.7)$$

$$\|\tilde{\beta}_{j\nu}\|_{\tilde{Q}_s} \leq \tilde{\varrho} \|\Delta L_j^c\|_{\tilde{Q}_s}, \quad \tilde{\varrho} \neq \tilde{\varrho}(\nu, j), \quad j \geq q,$$

справедливые в некоторой комплексной окрестности \tilde{Q}_s точки (\bar{x}, \bar{x}) в произведении $P \times P$, доказывается аналогично разложениям (6.1). Считаем, что $U_T \times U_T \subset \tilde{Q}_s \cap \mathbb{R}^{2n}$. Точно так же (только удваиваем размерность) приходим к выражениям (6.6) с заменой элементов $w_i(x)$ на разности

$$\Delta w_i(x^1, x^2) = w_i(x^1) - w_i(x^2) = \langle k_i, y(\cdot; x^1, T) - y(\cdot; x^2, T) \rangle,$$

заменой функций $L_\nu(x)$ на разности $\Delta L_\nu(x^1, x^2) = L_\nu(x^1) - L_\nu(x^2)$ и номера p на q . Для этого в разложении в функциональный ряд

$$\Delta y = y(t; x^1, T) - y(t; x^2, T) = \Delta L_0 + (t-T)\Delta L_1 + 0.5(t-T)^2\Delta L_2 + \dots$$

следует заменить функции $\Delta L_j, j \geq q$, линейными комбинациями функций $\Delta L_0, \dots, \Delta L_{q-1}$ по формуле (6.7) и поменять порядок суммирования.

Фиксируем теперь номера i_1, \dots, i_q линейно независимых в точке (\bar{x}, \bar{x}) строк соответствующей матрицы Γ :

$$(\Delta w_{i_1}, \dots, \Delta w_{i_q}) = (\Delta L_0, \dots, \Delta L_{q-1}) \cdot R, \quad x^{1,2} \in U_T, \quad \det R(\bar{x}, \bar{x}) \neq 0.$$

Элементы матрицы R имеют вид скалярных произведений $\langle k_{i_\nu}, \gamma_j(\cdot, x^1, x^2) \rangle$ ($0 \leq j \leq q-1, 1 \leq \nu \leq q$). Поэтому при достаточно малых допустимых возмущениях $\|\xi_{i_\nu}\|_{L_1[0,T]} < \tilde{\varepsilon}$ матрица \tilde{R} с элементами $\langle k_{i_\nu} + \xi_{i_\nu}, \gamma_j \rangle$ останется невырожденной в точке (\bar{x}, \bar{x}) и ее окрестности $U_T \times U_T$. Здесь, если необходимо, снова уменьшаем область U_T . Окончательно получаем

$$(\Delta \tilde{w}_{i_1}, \dots, \Delta \tilde{w}_{i_q}) = (\Delta L_0, \dots, \Delta L_{q-1}) \cdot \tilde{R}, \quad \det \tilde{R} \neq 0, \quad (6.8)$$

$$(x^1, x^2) \in U_T \times U_T, \quad \Delta \tilde{w}_{i_\nu}(x^1, x^2) = \langle k_{i_\nu} + \xi_{i_\nu}, \Delta y \rangle, \quad \|\xi_{i_\nu}\|_{L_1} < \tilde{\varepsilon}.$$

Из $\Delta \tilde{w}_{i_\nu}(x^1, x^2) = 0, \nu \leq q$, следует $\Delta L_j(x^1, x^2) = 0, j \leq q-1$, и

$$\Delta L_j(x^1, x^2) = 0, \quad j \geq 0 \Rightarrow y(\cdot; x^1, T) = y(\cdot; x^2, T).$$

Поэтому

$$(\tilde{w}_{i_1}(x), \dots, \tilde{w}_{i_q}(x)) \leftrightarrow y(\cdot; x, T), \quad x \in U_T.$$

Функции \tilde{w}_{i_ν} образуют базис множества достижимости \mathcal{D}_T сопряженной системы и множества $\Phi(U_T)$ всех наблюдаемых в U_T функций φ . \square

СЛЕДСТВИЕ. Если дополнительно пара (f, g) наблюдаема в области U_T , то вектор $x(T) \in U_T$ однозначно определяется по q проекциям $\mu_\nu = \langle k_{i_\nu}, y \rangle$ из системы уравнений $v_{i_\nu}(T, x) = \mu_\nu, 1 \leq \nu \leq q$. Однозначность восстановления $x(T)$ останется при малом возмущении весовых функций $k_{i_\nu}(\cdot)$.

Замечания и обобщения. Требование малости значения T непринципиально в силу биекции $y|_{[0,T]} \leftrightarrow y|_{[t_1, t_2]}$. Ограничение на T можно снять. Пусть уменьшением окрестности U_T точки $\bar{x} \in U$ не удастся добиться сходимости рядов для $y(t)$ по степеням $(t - T)$ на интервале $(t', t'') \supset [0, T]$ при $x(T) \in U_T$. Продолжимость решений уравнений движения на отрезок времени $[0, T]$ предполагается по постановке задачи наблюдения. Выберем разбиение $0 = t_1 < t_2 < \dots < t_r = T$ так, чтобы для малой U_T ряды

$$y(t; x(T), T) = L_0(x(t_i)) + (t - t_i)L_1(x(t_i)) + 0.5(t - t_i)^2 L_2(x(t_i)) + \dots$$

имели пересекающиеся смежные интервалы сходимости по времени $I_i = (t_i - \varepsilon_i, t_i + \varepsilon_i), \cup I_i \supset [0, T]$. Разбивая интеграл на сумму интегралов по

отрезкам $[s_j, s_{j+1}]$ ($s_0 = 0, s_1 \in I_1 \cap I_2, \dots, s_r = T$) и при необходимости снова уменьшая область U_T , получим аналог представления (6.6):

$$w_i(x(T)) = \sum_{j=1}^r [\langle k_i, \gamma_{j0}(\cdot, x(t_j)) \rangle_j, \dots, \langle k_i, \gamma_{jp_j-1}(\cdot, x(t_j)) \rangle_j] \times \\ \times [L_0(x(t_j)), \dots, L_{p_j-1}(x(t_j))]', \quad i \geq 1, \quad x(T) \in U_T.$$

Индекс j ($\langle \cdot, \cdot \rangle_j$) означает интегрирование по отрезку $[s_{j-1}, s_j]$. Лемма останется в силе для матрицы Γ при объединенном векторе

$$[L_0(x(t_1)), \dots, L_{p_1-1}(x(t_1)), \dots, L_0(x(T)), \dots, L_{p_r-1}(x(T))]'.$$

А именно, существует квадратная неособая подматрица $\forall x(T) \in U_T$. Далее повторяем рассуждения для окрестности $U_T \times U_T$ точки (\bar{x}, \bar{x}) , как это делалось выше. Операций возможного уменьшения области U_T конечное число ($U_T = U_T(\bar{x}, f, g, \{k_i\})$, $q \neq q(\{k_i\})$, $\tilde{\varepsilon} \ll 1$).

Область неопределенности начальных данных U_T можно выбрать независимой от выбора системы $\{k_i\}$. Но, возможно, придется увеличивать число базисных проекций $\langle k, y \rangle$ до $\hat{q} = \hat{q}(\{k_i\})$. Схема рассуждений такова. Для достаточно малых U_T , T покроем замыкание $U_T \times U_T$ системой ℓ окрестностей, в которых будут выполняться представления вида (6.8). Для объединенного вектора из проекций размерности $\hat{q} = q\ell$ вместо квадратной \tilde{R} получим прямоугольную матрицу \hat{R} , $\text{rank } \hat{R} = q$ в $U_T \times U_T$, $\tilde{\varepsilon} \ll 1$. Нулевое значение вектора слева по-прежнему повлечет $\Delta L_j(x^1, x^2) = 0$, $0 \leq j \leq q-1$, и совпадение выходов $y(\cdot; x^1, T) = y(\cdot; x^2, T)$.

В силу теоремы единственности для вещественных аналитических функций можно ограничиться рядом для функций $y(t)$ по степеням $(t - t_*)$ ($t_* \in [0, T]$, $t \in I_* = (t_* - \varepsilon_*, t_* + \varepsilon_*)$) и допустимыми $k(t)$, равными нулю вне $[t^-, t^+] \subset I_*$. Достаточно полноты системы $\{k_i, i \geq 1\}$ в $L_2[t^-, t^+]$, она будет полной и на множестве допустимых выходов $\mathcal{Y} = \{y(\cdot)\}$.

При $m > 1$ теорема 19 не изменится, если не считать замену L_2 на L_2^m . Для задачи прогнозирования полагаем систему $\{k_i, i \geq 1\}$ полной в $L_2^m(\Theta)$ (достаточно на \mathcal{Y}_ϑ), доопределяя $k_i(t) = 0$, $t > \vartheta$. Хотя при таком дополнительном ограничении на допустимые весовые функции $k(\cdot)$ выполнено $\mathcal{D}_T^* \subseteq \mathcal{D}_T$, базис \mathcal{D}_T^* будет и базисом \mathcal{D}_T . Последнее касается и нестационарной (f, g) в случае вещественной аналитичности f, g по (t, x) .

6.3. Дискретные программы наблюдения

Рассмотрим ситуацию, когда измерения не являются непрерывными и информация о движении дается дискретными значениями функций наблю-

дения. Формально по-прежнему можно оперировать интегральными операторами восстановления фазового вектора, допуская в качестве весовых δ -функции. Но ввиду важности класса задач с дискретными программами наблюдений изложим материал независимо.

Рассмотрим нелинейную систему наблюдения

$$\dot{x} = f(t, x), \quad y = g(t, x), \quad (t, x) \in \Omega = (t_1, t_2) \times U \subseteq \mathbb{R}^{n+1}. \quad (6.9)$$

Здесь вектор-функции f, g предполагаем вещественными аналитическими: $f \in C^\omega(\Omega, \mathbb{R}^n)$, $g \in C^\omega(\Omega, \mathbb{R}^m)$. Задан отрезок наблюдения $[0, T]$ из (t_1, t_2) и область возможных начальных данных: $x_T \in U_T \subseteq U$.

Непосредственное обращение отображения $x_T \mapsto y(\cdot)$ в области U_T в нелинейном случае — труднообозримая проблема. Часто ограничиваются конечным дискретным набором измерений и анализируют отображение $x_T \mapsto (y(t_1), \dots, y(t_k))$. Набор моментов времени $\mathcal{P} = \{t_1, \dots, t_k\}$ ($0 \leq t_1 < \dots < t_k \leq T$) называют программой наблюдений. Она фиксируется одной и той же для всех возможных вектор-функций $y(\cdot)$. Инъективность отображения $U_T \rightarrow \mathbb{R}^{mk}$ влечет наблюдаемость: $y(\cdot) \leftrightarrow x_T \in U_T$.

Для упрощения обозначений и без существенного для дальнейшего ограничения общности считаем $m = 1$. Можно ли программу наблюдений \mathcal{P} выбрать так, чтобы сужение информации $y(\cdot)$ до значений конечного числа функционалов $y(t_i)$ не приводило к потере информации о x_T в смысле взаимно однозначного соответствия $y(\cdot) \leftrightarrow (y(t_1), \dots, y(t_k))$, $x_T \in U_T$?

Если U_T является достаточно малой окрестностью опорной точки $\bar{x} \in U$ и линейное приближение системы (6.9) в окрестности движения $x(\cdot; \bar{x}, T)$ наблюдаемо, то пара (f, g) также наблюдаема и можно взять $k = n$ [30, 53]. Вырожденность линейного приближения приводит к усложнению задачи даже в локальной постановке. Достаточно провести аналогию с задачей (локального) обращения отображений из \mathbb{R}^n в \mathbb{R}^n , когда вырождена матрица Якоби. В работе [97] показано, что для стационарной аналитической наблюдаемой (f, g) можно ограничиться $(2n + 1)$ -м замером: $(y(t_1), \dots, y(t_{2n+1})) \leftrightarrow x_T \in U_T$. Но в общем случае множество «удачных» программ наблюдений не является открытым в $[0, T]^{2n+1}$. Анализ дискретной наблюдаемости аналитических систем в ряде вырожденных случаях проведен К. Е. Старковым (см. [99, 100] и дальнейшие ссылки).

Данный пункт посвящен, в частности, следующему вопросу. Можно ли для наблюдаемой (f, g) ($y(\cdot) \leftrightarrow x_T \in U_T$) выбрать программы наблюдений $P = \{t_1, \dots, t_k\}$ со следующими свойствами: 1) $(y(t_1), \dots, y(t_k)) \leftrightarrow x_T \in U_T$; 2) любая достаточно близкая программа \tilde{P} ($|\tilde{t}_i - t_i| < \delta$) также дает биекцию $(y(\tilde{t}_1), \dots, y(\tilde{t}_k)) \leftrightarrow x_T \in U_T$? В этом смысле и будем говорить об устойчивых дискретных программах наблюдения. Область неопределен-

ности U_T считаем малой — вряд ли можно рассчитывать на глобальную устойчивость даже в классе аналитических f, g . Рассмотрена и более общая задача $y(\cdot) \leftrightarrow (y(t_1), \dots, y(t_k))$ без предположения наблюдаемости (f, g) .

Представление выхода конечной суммой. Область U_T определим как окрестность некоторой опорной точки $\bar{x} \in U$. Фиксируем произвольный момент времени $t_* \in [0, T]$ и воспользуемся разложением

$$y(t; x_T, T) = y(t; z, t_*) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(t - t_*)^i}{i!} L_i(z). \quad (6.10)$$

Здесь и в дальнейшем используем обозначения $L_j(z) = L_f^j g(t_*, z)$,

$$z = x(t_*; x_T, T) \in U_* = x(t_*; U_T, T), \quad |t - t_*| < \varepsilon, \quad \varepsilon = \varepsilon(z) > 0,$$

$$L_f^0 g(t, x) = g(t, x), \quad L_f^{i+1} g(t, x) = \partial_t (L_f^i g) + \partial_x (L_f^i g) \cdot f(t, x).$$

Предположим, что разложение в степенной ряд (6.10) справедливо на множестве $\{(t, z)\} = (t_* - \varepsilon_0, t_* + \varepsilon_0) \times U_*$, где $\varepsilon_0 > 0$, $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_0(z)$. Для этого достаточно, чтобы окрестность U_T точки \bar{x} была достаточно малой.

Вследствие теоремы [87, с. 44] (см. 2.2) локально, начиная с некоторого $j \geq p$, функции L_j можно выразить через предыдущие. Это позволит произвести необходимую перегруппировку слагаемых в (6.10). Функции L_j вещественные аналитические в U_* и по лемме Абеля о сходимости степенных рядов можем считать, что L_j определены и голоморфны в области $U_*^c \subseteq \mathbb{C}^n$ (комплексной окрестности U_*). Эти аналитические продолжения обозначим L_j^c . Область U_*^c полагаем независимой от j . Такой выбор возможен, поскольку функции L_j являются последовательными производными. Рассмотрим идеал J в кольце \mathcal{H}_n ростков голоморфных функций в точке $\bar{z} = x(t_*; \bar{x}, T)$, порожденный множеством $\{L_i^c: U_*^c \rightarrow \mathbb{C}, i \geq 0\}$. Элементами J являются конечные линейные комбинации ростков \hat{L}_j^c с коэффициентами из \mathcal{H}_n . Пусть окрестности Q_i точки $z_0 = \bar{z}$ (полюскруги P_i в подходящем базисе пространства \mathbb{C}^n), базисные функции h_1, \dots, h_r , константы ϱ_i , $i \geq 1$, выбраны согласно указанной теореме. Фиксируем $s \geq 1$, $p \geq 1$ из условий $\bar{Q}_s \subset U_*^c$ и справедливости в $Q_s \forall j \geq p$ представлений

$$L_j^c(z) = \sum_{\nu=0}^{p-1} \beta_{j\nu}(z) L_\nu^c(z), \quad \|\beta_{j\nu}\|_{Q_s} \leq \varrho \|L_j^c\|_{Q_s}, \quad (6.11)$$

$$\beta_{j\nu} \in \mathcal{O}(Q_s, \mathbb{C}), \quad 0 \leq \nu \leq p-1, \quad j \geq p, \quad \varrho > 0.$$

Это возможно, поскольку все функции L_r^c ($r \geq p$) в окрестностях Q_i являются линейными комбинациями голоморфных функций h_1, \dots, h_r . Последние в окрестности \bar{z} представимы комбинациями конечного числа L_ν^c

по определению идеала J (коэффициенты — голоморфные функции). Существование константы $\varrho \neq \varrho(\nu, j)$ следует из оценок [87, с. 44] (см. § 2.2).

Заменим в представлении (6.10) при $|t - t_*| < \varepsilon_0$ и $z \in Q_s \cap U_*$ производные L_j , $j \geq p$, линейными комбинациями согласно формуле (6.11) и «соберем коэффициенты» при функциях L_0, \dots, L_{p-1} . Получим

$$y(t; z, t_*) = \sum_{i=0}^{p-1} \gamma_i(t, z) L_i(z), \quad z \in Q_s \cap U_*, \quad |t - t_*| < \varepsilon_1 < \varepsilon_0. \quad (6.12)$$

Абсолютная и равномерная сходимость комплексных рядов, обеспечивающая возможность перегруппировки слагаемых и вещественную аналитичность функций $\gamma_i(t, z)$, следует из неравенств Коши $|L_j^c(z)|/j! \leq N/\varepsilon_2^j$, $z \in Q_s$, $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_0$, $N = \text{const}$, и оценок в окрестности Q_s коэффициентов $\beta_{j\nu}$ в разложениях (6.11) с константой $\varrho \neq \varrho(\nu, j)$ (см. § 6.1).

Поскольку рассмотрения локальные, то, фиксируя окрестность Q_s и уменьшая при необходимости исходную область неопределенности U_T , считаем $U_* \subseteq Q_s \cap \mathbb{R}^n$ (U_T — окрестность опорного фазового состояния \bar{x}).

Результат обобщает следующие построения. При $f = Fx$, $g = Gx$

$$y(t; z, t_*) = G \exp\{(t - t_*)F\}z = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(t - t_*)^i}{i!} GF^i z.$$

Для номеров $j \geq p$, $p \geq \text{rank}(G', F'G', \dots, F^{m-1}G')$, можно последовательно строки GF^j выразить линейными комбинациями G, GF, \dots, GF^{p-1} . Меняя порядок суммирования, имеем $\forall t \in \mathbb{R}$, $\forall z \in \mathbb{R}^n$

$$y(t; z, t_*) = \sum_{j=0}^{p-1} \gamma_j(t) GF^j z = \sum_{j=0}^{p-1} \gamma_j(t) L_j(z).$$

Такие коэффициенты $\gamma_j(t)$ обладают свойством

$$\gamma(t_*) = (\gamma_0(t_*), \dots, \gamma_{p-1}(t_*))' = e_1, \quad \dot{\gamma}(t_*) = e_2, \quad \dots, \quad \gamma^{(p-1)}(t_*) = e_p,$$

как и $\gamma_j(t, z)$, построенные в (6.12): $\gamma(t_*, z) = e_1$, $\partial_t \gamma(t_*, z) = e_2, \dots$

Устойчивые программы наблюдений

ОПРЕДЕЛЕНИЕ. Функцию $\varphi : U_T \rightarrow \mathbb{R}$ назовем наблюдаемой в области U_T (наблюдаемой компонентой пары (f, g)), если существует функционал Λ из условия $\varphi(x_T) = \Lambda[y(\cdot)]$, $x_T \in U_T$. Базисом множества $\Phi(U_T)$ всех наблюдаемых в U_T функций φ назовем такую конечную совокупность $\varphi_i \in \Phi$, что имеет место функциональная зависимость

$$\varphi(x) = H_\varphi[\varphi_1(x), \dots, \varphi_k(x)] \quad \forall \varphi \in \Phi, \forall x \in U_T.$$

Базисность означает, что, вычислив значения $\varphi_i(x_T) = \Lambda_i[y(\cdot)]$, никакой дополнительной информации о фазовом состоянии $x_T = x(T)$ уже извлечь невозможно: $\{\varphi_i(x_T), 1 \leq i \leq k\} \leftrightarrow y(\cdot), x_T \in U_T$. При необходимости определение можно переформулировать для подмножества $M \subseteq U_T$.

Будем искать базисы множества Φ в классе линейных функционалов $\Lambda_j[y(\cdot)] = y(t_j)$. Представление вида (6.12) даже в линейном случае неединственно. Фиксируем именно те коэффициенты $\gamma_j(t, z)$, которые существуют вследствие теоремы [87, с. 44] и указаны выше: $|t - t_*| < \varepsilon_1, z \in U_*$,

$$\gamma_j(t, z) = \frac{(t - t_*)^j}{j!} + \sum_{\nu=p}^{\infty} \frac{(t - t_*)^\nu}{\nu!} \eta_{\nu j}(z), \quad \eta_{\nu j}(z) = \operatorname{Re} \beta_{\nu j}(z).$$

Рассмотрим произвольную последовательность различных моментов времени $t_i \in [t^-, t^+] \cap [0, T]$ ($t_* - \varepsilon_1 < t^- < t_* < t^+ < t_* + \varepsilon_1$) и наблюдаемые в области U_T функции $\varphi_i(x_T) = \Lambda_i[y(\cdot)] = y(t_i; x_T, T)$. Система моментов времени $\{t_i\}$ (функционалов $\Lambda_i = y(t_i)$) полна на множестве $\mathcal{Y} = \{y(\cdot)\}$ в смысле $\{y(t_i), i \geq 1\} \leftrightarrow y(\cdot), x \in U_T$. Это следует из теоремы единственности: если две голоморфные в области D функции совпадают на подмножестве, имеющем предельную точку в D , то они тождественны в D [84, с. 118]. В силу представления (6.12) для $z = x(t_*; x_T, T)$ имеем ($L_i \equiv L_i(z)$):

$$\begin{pmatrix} \varphi_1(x_T) \\ \varphi_2(x_T) \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_0(t_1, z) & \dots & \gamma_{p-1}(t_1, z) \\ \gamma_0(t_2, z) & \dots & \gamma_{p-1}(t_2, z) \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_0 \\ \vdots \\ L_{p-1} \end{pmatrix}. \quad (6.13)$$

ЛЕММА 3. В векторно-матричном представлении (6.13) среди строк бесконечной матрицы Γ с элементами $\gamma_j(t_i, z)$ при любом фиксированном $z \in U_*$ ($x_T \in U_T$) можно найти p линейно независимых строк.

Без существенного ограничения общности полагаем, что базис строк матрицы находится среди p первых строк. В матричной записи получаем представление $\Gamma' = (M, MN)$, $M = M_{p \times p}$. Предположим противное:

$$\operatorname{rank} M < p \Rightarrow \Gamma c = 0, \quad z = \hat{z} \in U_*, \quad c = (c_0, \dots, c_{p-1})' \neq 0.$$

Тогда $c' \gamma(t_i, \hat{z}) = 0 \forall i \geq 1$, $\gamma = (\gamma_0, \dots, \gamma_{p-1})' \Rightarrow c' \gamma(t, \hat{z}) = 0$. Из

$$c_0 + (t - t_*)c_1 + \dots + (t - t_*)^{p-1}c_{p-1}/(p-1)! + O(|t - t_*|^p) = 0$$

при $|t - t_*| < \varepsilon_1$ следует, что все $c_j = 0$. Получили противоречие.

ТЕОРЕМА 20. Пусть пара (f, g) вещественная аналитическая в области $\Omega = (t_1, t_2) \times U$. Фиксируем последовательность различных моментов времени $t_i \in [0, T]$, $i \geq 1$. Если область неопределенности начальных данных

U_T достаточно мала (окрестность опорной точки $\bar{x} \in U$), то можно выделить такие программы наблюдений $P = \{t_{i_1}, \dots, t_{i_k}\}$, что:

- 1) функции $\varphi_\nu(x) = y(t_{i_\nu}; x, T)$ образуют базис множества $\Phi(U_T)$, т. е. $(y(t_{i_1}), \dots, y(t_{i_k})) \leftrightarrow y(\cdot)$ и все наблюдаемые компоненты φ имеют представление $\varphi(x_T) = H_\varphi(y(t_{i_1}), \dots, y(t_{i_k}))$ в U_T ;
- 2) базис $\Phi(U_T)$ образуют и функции $\tilde{\varphi}_\nu(x) = y(\tilde{t}_{i_\nu})$, когда программа \tilde{P} достаточно близка к P ($|\tilde{t}_{i_\nu} - t_{i_\nu}| < \delta$, $1 \leq \nu \leq k$).

Доказательство. Предполагаем сходимост числовой последовательности $t_i \rightarrow t_* \in [0, T]$. Иначе ограничимся сходящейся подпоследовательностью. Рассмотрим идеал \tilde{J} в кольце \mathcal{H}_{2n} ростков голоморфных функций в точке $(\bar{z}, \bar{z}) \in U_* \times U_*$ ($\bar{z} = x(t_*; \bar{x}, T)$), порожденный множеством

$$\{\Delta L_i^c : U_*^c \times U_*^c \rightarrow \mathbb{C}, i \geq 0\}, \quad \Delta L_i^c(z^1, z^2) = L_i^c(z^1) - L_i^c(z^2).$$

Здесь используем введенные выше обозначения. Представления

$$\Delta L_j^c(z^1, z^2) = \sum_{\nu=0}^{k-1} \tilde{\beta}_{j\nu}(z^1, z^2) \Delta L_\nu^c(z^1, z^2), \quad (6.14)$$

$$\|\tilde{\beta}_{j\nu}\|_{\tilde{Q}_s} \leq \tilde{\varrho} \|\Delta L_j^c\|_{\tilde{Q}_s}, \quad \tilde{\varrho} \neq \tilde{\varrho}(\nu, j), \quad j \geq k,$$

справедливые (см. § 2.2.2) в достаточно малой комплексной окрестности \tilde{Q}_s точки (\bar{z}, \bar{z}) ($\tilde{Q}_s \in U_*^c \times U_*^c$), доказывается аналогично (6.11). Фиксируем \tilde{Q}_s и, уменьшив при необходимости U_T , считаем $U_* \times U_* \subset \tilde{Q}_s \cap \mathbb{R}^{2n}$.

Не меняя схемы рассуждений (только удваиваем размерность), приходим к представлению (6.13) с заменой функций $\varphi_i(x)$ на разности

$$\Delta \varphi_i(x^1, x^2) = \varphi_i(x^1) - \varphi_i(x^2) = y(t_i; x^1, T) - y(t_i; x^2, T),$$

функций $L_\nu(z)$ на $\Delta L_\nu(z^1, z^2) = L_\nu(z^1) - L_\nu(z^2)$ и p на k . При этом

$$x^j \in U_T, \quad z^j = x(t_*; x^j, T), \quad \gamma_\nu = \gamma_\nu(t, z^1, z^2).$$

Моменты времени t_i , $i \geq 1$, принадлежат отрезку $[\tilde{t}^-, \tilde{t}^+]$, соответствующему этому аналогу соотношений (6.13) (иначе отбросим конечное число моментов). Схема не меняется: в представлении функциональным рядом

$$\begin{aligned} \Delta y &= y(t; x^1, T) - y(t; x^2, T) = y(t; z^1, t_*) - y(t; z^2, t_*) = \\ &= \Delta L_0 + \Delta L_1 \cdot (t - t_*) + 0.5 \Delta L_2 \cdot (t - t_*)^2 + \dots \end{aligned}$$

следует заменить функции ΔL_j , $j \geq k$, линейными комбинациями функций $\Delta L_0, \dots, \Delta L_{k-1}$ в силу (6.14) и поменять порядок суммирования.

Фиксируем номера i_1, \dots, i_k линейно независимых в точке (\bar{z}, \bar{z}) строк соответствующей матрицы Γ (таких наборов бесконечно много):

$$(\Delta\varphi_{i_1}, \dots, \Delta\varphi_{i_k}) = (\Delta L_0, \dots, \Delta L_{k-1}) \cdot R, \quad (z^1, z^2) \in U_* \times U_*.$$

Элементы матрицы R , $\det R(\bar{z}, \bar{z}) \neq 0$, имеют вид

$$\gamma_\mu(t_{i_\nu}, z^1, z^2), \quad 0 \leq \mu \leq k-1, \quad 1 \leq \nu \leq k.$$

Поэтому при достаточно малых возмущениях ($|\tilde{t}_{i_\nu} - t_{i_\nu}| < \delta$) матрица \tilde{R} с элементами $\gamma_\mu(\tilde{t}_{i_\nu}, z^1, z^2)$ останется невырожденной в точке (\bar{z}, \bar{z}) и некоторой ее окрестности $U_* \times U_*$. Здесь, если необходимо, снова уменьшаем область $U_T = U_T(\bar{x}, f, g, \{t_i\})$. Окончательно получаем соотношение

$$(\Delta\tilde{\varphi}_{i_1}, \dots, \Delta\tilde{\varphi}_{i_k}) = (\Delta L_0, \dots, \Delta L_{k-1}) \cdot \tilde{R}, \quad \det \tilde{R} \neq 0. \quad (6.15)$$

Слева в качестве аргумента функций — произвольная точка (x^1, x^2) из $U_T \times U_T$, справа — соответствующая $(z^1, z^2) \in U_* \times U_*$. Далее, из

$$\Delta\tilde{\varphi}_{i_\nu} = y(\tilde{t}_{i_\nu}; x^1, T) - y(\tilde{t}_{i_\nu}; x^2, T) = 0, \quad 1 \leq \nu \leq k,$$

следует $\Delta L_j(z^1, z^2) = 0$, $0 \leq j \leq k-1$. Но тогда вследствие (6.14)

$$\Delta L_j(z^1, z^2) = 0, \quad j \geq 0, \quad y(t; x^1, T) = y(t; x^2, T), \quad t \in [0, T].$$

Итак, имеет место биективное соответствие $(y(\tilde{t}_{i_1}), \dots, y(\tilde{t}_{i_k})) \leftrightarrow y(\cdot)$ и функции $\tilde{\varphi}_{i_\nu}$ образуют конечный базис множества $\Phi(U_T)$:

$$\varphi(x_T) = H[\tilde{\varphi}_{i_1}(x_T), \dots, \tilde{\varphi}_{i_k}(x_T)] = H[y(\tilde{t}_{i_1}), \dots, y(\tilde{t}_{i_k})], \quad H = H_\varphi.$$

СЛЕДСТВИЕ. Если дополнительно пара (f, g) наблюдаема в области U_T , то по значениям $y(t_{i_\nu})$, $1 \leq \nu \leq k$, фазовый вектор $x_T = x(T) \in U_T$ определяется однозначно и эта однозначность будет сохраняться при малом возмущении дискретной программы наблюдений.

Замечания и обобщения. Если f, g заданы в элементарных функциях и для разностей $\Delta L_f^r g = L_f^r g(t, x^1) - L_f^r g(t, x^2)$ удалось получить конечное разложение по $\Delta L_f^0 g, \dots, \Delta L_f^{r-1} g$, то можно выбрать $k = r$. Для справедливости указанного в доказательстве аналога леммы достаточно, чтобы коэффициенты $\gamma_i(t, x^1, x^2)$ имели вид $(t - t_*)^i / i! + O(|t - t_*|^r)$.

Область U_T можно выбрать независимой от $\{t_i, i \geq 1\}$. Но при этом, возможно, придется увеличить k . Действительно, для достаточно малой U_T фиксируем конечное число моментов t_* так, чтобы $\cup(\tilde{t}^-, \tilde{t}^+) \supset [0, T]$.

Выделим из $\{t_i, i \geq 1\}$ подпоследовательность с пределом в одном из интервалов $(\tilde{t}^-, \tilde{t}^+)$. Покроем замыкание соответствующей области $U_* \times U_*$ конечной системой окрестностей, в которых будут выполняться представления вида (6.15). Объединяя векторы слева в один вектор, вместо квадратной \tilde{R} получим прямоугольную матрицу \hat{R} , $\text{rank } \hat{R} = k$ в $U_* \times U_*$, $\delta \ll 1$. Нулевое значение объединенного вектора слева по-прежнему повлечет выполнение равенств $\Delta L_j(z^1, z^2) = 0$, $0 \leq j \leq k-1$, и $y(\cdot; x^1, T) = y(\cdot; x^2, T)$.

В заключение отметим следующее. Пусть U_T ограничена и решения $x(\cdot; x_T, T)$ продолжимы на $[0, T]$ для x_T из области \tilde{U}_T , $\bar{U}_T \subset \tilde{U}_T$. Тогда из произвольной последовательности различных моментов времени $t_i \in [0, T]$ можно выделить бесконечно много программ наблюдений $P = \{t_{i_1}, \dots, t_{i_q}\}$, для которых $(y(t_{i_1}), \dots, y(t_{i_q})) \leftrightarrow y(\cdot)$, $x_T \in U_T$. Соответствующие функции φ_{i_ν} образуют конечный базис $\Phi(U_T)$. Действительно, обозначим через Z_i множество нулей функций $\Delta\varphi_i(x^1, x^2) = y(t_i; x^1, T) - y(t_i; x^2, T)$ в области $\tilde{U}_T^c \times \tilde{U}_T^c$. Здесь \tilde{U}_T^c — малая комплексная окрестность \tilde{U}_T , в которую аналитически продолжаются $y(t_i; \cdot, T)$. Тогда из теории аналитических множеств (см. § 2.2) следует, что найдутся номера i_1, \dots, i_q из условия:

$$(\cap_{i \geq 1} Z_i) \cap (U_T \times U_T) = (\cap_{\nu=1}^q Z_{i_\nu}) \cap (U_T \times U_T).$$

Эти номера i_ν и определяют указанные программы, поскольку

$$y(\cdot) \leftrightarrow \{y(t_i), i \geq 1\} \leftrightarrow \{y(t_{i_\nu}), 1 \leq \nu \leq q\}, \quad x_T \in U_T.$$

Но нет оснований утверждать, что эти дискретные программы можно «шевельнуть» с сохранением требуемой биекции в фиксированной области U_T (без оговорок о достаточной малости области U_T).

Случай $m > 1$ можно интерпретировать как m задач анализа наблюдаемости пар (f, g_i) , $g = (g_1, \dots, g_m)'$. По существу формулировки и доказательства теорем не изменятся. Результат носит качественный характер и в определенной степени оправдывает корректность задачи наблюдения (нелинейной обратной) по конечным дискретным программам. Иначе без специальных методов регуляризации было бы в принципе не обойтись.

7. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ОПЕРАТОРЫ НАБЛЮДЕНИЯ

7.1. Линейная стабилизация по обратной связи

Систематически теория стабилизации изложена в книгах [6, 30, 31, 53, 67, 73]. С целью последующего обобщения по аналогии рассмотрим вначале простейшую линейную задачу. Пусть динамика системы и доступная информация о движении описываются уравнениями

$$\dot{x} = Ax + bu, \quad y = g'x, \quad b, g \in \mathbb{R}^n. \quad (7.1)$$

Задача стабилизации с полной линейной обратной связью состоит в выборе такого управления $u = c'x$, $c \in \mathbb{R}^n$, чтобы у замкнутой системы $\dot{x} = \bar{A}x$, $\bar{A} = A + bc'$, собственные числа матрицы \bar{A} имели отрицательную вещественную часть: $\operatorname{Re} \lambda_j(\bar{A}) < 0 \forall j$. Это алгебраическая задача управления спектром матрицы. При неполной обратной связи требуется, как правило, алгоритм обработки измерений с предысторией.

ТЕОРЕМА 21. Пусть $\operatorname{rank} S = n$, $S = (b, Ab, \dots, A^{n-1}b)$, т. е. пара (A, b) управляема. Тогда можно выбрать такие стабилизирующие управления $u = c'x$, что замкнутая система (\bar{A}, g') будет наблюдаемой.

Доказательство. Сменим базис \mathbb{R}^n : $x = Sz$,

$$\dot{z} = Dz + \tilde{b}u, \quad y = \tilde{g}'z, \quad D = S^{-1}AS, \quad \tilde{b} = S^{-1}b, \quad \tilde{g} = S'g.$$

Из $S\tilde{b} = b$ следует $\tilde{b} = e_1$, а соотношение $SD = AS = (Ab, \dots, A^n b)$ означает, что столбцы D состоят из коэффициентов разложения $A^i b$ по базису $A^j b$, $j < n$. Поэтому у матрицы D диагональ ниже главной состоит из единиц, последний столбец равен $-p = -(p_0, \dots, p_{n-1})'$:

$$|\lambda E - A| = \lambda^n + p_{n-1}\lambda^{n-1} + \dots + p_0 \Rightarrow A^n b = -p_{n-1}A^{n-1}b - \dots - p_0 b.$$

Остальные элементы матрицы нулевые. Выбор управления $u = \tilde{c}'z$, $\tilde{c} = S'c$, добавляет \tilde{c}' к первой строке, которую можно сделать любой определением вектора $c \in \mathbb{R}^n$. Характеристический полином матрицы $D + e_1\tilde{c}'$ последовательным определением компонент вектора \tilde{c} можно сделать любым.

Стабилизирующим управлением можно обеспечить наблюдаемость замкнутой системы по измерениям величины $y = g'x$, $g \neq 0 \in \mathbb{R}^n$. Функция $f(c) = \det(g, \bar{A}'g, \dots, \bar{A}'^{n-1}g)$ является полиномом по компонентам вектора c . Нужно доказать, что $f(c) \neq 0$, $c \in \mathbb{R}^n$. Для этого разобьем управление на две составляющие: $u = c'x + v$, $\dot{x} = \bar{A}x + bv$. Выбором $c \in \mathbb{R}^n$ упростим характеристический полином матрицы \bar{A} : $\chi(\lambda) = \lambda^n$. Преобразование не меняет свойства управляемости: $\operatorname{rank}(b, \bar{A}b, \dots, \bar{A}^{n-1}b) = n$. Переходя к базису $\bar{A}^i b$, получим $\dot{z} = Dz + e_1v$, $D = (e_2, \dots, e_n, 0)$. Положим теперь $v = (0, \dots, \varepsilon) \cdot z$. Для любой линейной функции $y = l'z$, $l \neq 0 \in \mathbb{R}^n$, выполнен критерий наблюдаемости при достаточно малом ε :

$$\det(l, \bar{D}'l, \dots, \bar{D}'^{n-1}l) = \pm l_j^n \varepsilon^{n-j} + o(\varepsilon^{n-j}) \neq 0.$$

Здесь $\bar{D} = (e_2, \dots, e_n, (\varepsilon, \dots, 0)')$, l_j — первая ненулевая компонента вектора l , начиная с $j = n$ и до $j = 1$. Все преобразования не меняют качественных свойств исходной системы. Поэтому $f(c)$ — полином, не равный тождественно нулю. По непрерывной зависимости корней характеристического полинома от элементов матрицы вектор c можно «шевелить», избегая нулей полинома f и сохраняя $\operatorname{Re} \lambda_j(\bar{A}) < 0$. \square

Совмещение свойств стабилизации и наблюдаемости дает возможность периодически отслеживать и прогнозировать фазовое состояние замкнутой системы по доступной внешней информации о движении.

Пусть на некотором начальном отрезке времени $[0, t_*]$ имеется возможность формировать стабилизирующее управление $c'x(t)$, а затем требуется поддерживать режим стабилизации, имея в распоряжении только ограниченную информацию $y(t) = g'x(t)$, $t \geq 0$. Коэффициенты усиления c_j выберем по теореме 21. Тогда для замкнутой системы $\dot{x} = \bar{A}x$, $y = g'x$ ($\bar{A} = A + bc'$) можно построить интегральный оператор восстановления $c'x_T = \langle k, y \rangle$, $T \leq t_*$, и формировать стабилизирующее управление для моментов времени $t \geq T$ по неполной обратной связи:

$$u(t) = c'x(t), \quad t \in [0, T), \quad u(t) = \int_{\Theta} k(\tau)y(t - T + \tau) d\tau, \quad t \geq T.$$

Здесь $\Theta = [0, \vartheta]$, $\vartheta < T$, $\langle \cdot, \cdot \rangle = \langle \cdot, \cdot \rangle_{\vartheta} = \langle \cdot, \cdot \rangle_{L_2(\Theta)}$, $k(t) = 0$, $t > \vartheta$. Такая схема имеет недостатки. Необходима реализация начального этапа управления и «континуального сдвига» по t оператора интегрирования ($u(t) = \langle k, y(t - T + \cdot) \rangle$, $\tau \in \Theta$). Замкнутая система является моделью движения с последствием. В условиях зашумленности измерений нужно привлекать теорию устойчивости систем с запаздыванием и анализировать корни соответствующего квазиполинома [41, 45, 81].

Дискретная стабилизация. Рассмотрим дискретный вариант формирования стабилизирующего управления. Фиксируем на начальном промежутке времени $[0, T)$, $T > \vartheta$, постоянное управление $u = u_0$. Формально u_0 произвольно. Наблюдая за движением, последующие значения управления формируем по обратной связи с помощью интегрального оператора:

$$u_{j+1} = \int_{\Theta} k(\tau)y(\tau + jT) d\tau, \quad t \in [(j+1)T, (j+2)T), \quad j \geq 0. \quad (7.2)$$

Подставляя выражение (7.2) в (7.1), получим дискретную систему:

$$x^{j+1} = Qx^j + Hbu_j, \quad u_{j+1} = d'x^j + p'bu_j, \quad (7.3)$$

$$x^i = x(iT), \quad Q = \exp\{AT\}, \quad H = \int_0^T \exp\{A\tau\} d\tau,$$

$$d' = \int_{\Theta} k(\tau)g' \exp\{A\tau\} d\tau, \quad p' = \int_{\Theta} k(\tau)g' \int_0^{\tau} \exp\{A\sigma\} d\sigma d\tau.$$

Весовая функция $k(t)$ подлежит выбору. Поэтому векторы $d, p \in \mathbb{R}^n$ пока не определены. Примем управление u в качестве $(n+1)$ -й координаты и в

расширенном фазовом пространстве рассмотрим дискретную модель

$$x^{j+1} = Qx^j + Hbu_j, \quad u_{j+1} = w_j, \quad (7.4)$$

где новым управлением считаем последовательность w_j , $j \geq 0$. Определитель матрицы управляемости этой системы в \mathbb{R}^{n+1}

$$\begin{pmatrix} 0 & Hb & \dots & Q^{n-1}Hb \\ 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

равен $\pm \det(Hb, QHb, \dots) = \pm \det H \cdot \det(b, Qb, \dots)$. Последнее верно, поскольку матрицы H , Q коммутируют: $QH = HQ$. Матрица H невырождена при любом T , что устанавливается с помощью жордановой формы A . Пусть пара (A, b) управляема. Определитель $M = (b, Qb, \dots, Q^{n-1}b)$ не равен нулю при всех $T > 0$, если среди собственных чисел A нет чисто мнимых. В противном случае $\det M \neq 0$ лишь для тех T , которые не кратны $2\pi/\omega_j$, где $i\omega_j$ — собственные числа A [30, с. 103]. Более слабое утверждение: $\det M \neq 0 \forall T \in \mathbb{R} \setminus P$, $\overline{P} = P$, $\text{int } P = \emptyset$, можно доказать следующим образом. Функция $f(T) = \det M$ является вещественной аналитической, квазиполиномом. Утверждение $f(T) \neq 0$ проверяется вычислением:

$$\begin{aligned} \exp\{A\tau\} &= E + A\tau + \dots + A^{n-1}\tau^{n-1}/(n-1)! + O(\tau^n) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \det M = \det(b, \exp\{AT\}b, \dots, \exp\{A(n-1)T\}b) = \\ &= \det(b, Ab, \dots, A^{n-1}b) [aV(T, \dots, (n-1)T) + \varepsilon(T)]. \end{aligned}$$

Здесь $V(t_1, \dots, t_s)$ — определитель Вандермонда [51], который отличен от нуля при различных значениях t_j , $a \neq 0$, $\varepsilon(T)$ — величина более высокого порядка малости по T , чем $V(T, \dots, (n-1)T)$.

Полагаем, что матрица управляемости системы (7.4) невырождена. Тогда разрешима задача управления спектром и можно выбрать w_j в форме $c'x^j + \sigma u_j$ так, чтобы матрица \tilde{Q} замкнутой системы

$$\begin{pmatrix} x^{j+1} \\ u_{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q & Hb \\ c' & \sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^j \\ u_j \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

имела собственные числа внутри единичного круга в \mathbb{C} . Достаточно убедиться, что какая-либо норма матрицы \tilde{Q} меньше единицы [51]. Тогда при любых начальных данных $z^0 = (x^0, u_0)' \in \mathbb{R}^{n+1}$ в силу уравнений (7.5) будет $z^j = \tilde{Q}^j z^0 \rightarrow 0$, $j \rightarrow +\infty$. Из формулы Коши следует оценка

$$\|x(t)\| \leq q_1 \|x^j\| + q_2 \|u_j\|, \quad j \geq 0, \quad t \in [jT, (j+1)T), \quad q_i \neq q_i(j),$$

и, следовательно, имеет место стремление $x(t) \rightarrow 0$, $t \rightarrow +\infty$. После того как число σ и вектор c определены, получаем линейные интегральные уравнения для выбора весовой функции $k(\cdot) : d = c, p'b = \sigma$.

Воспользуемся конечным представлением матричной экспоненты

$$\exp\{At\} = \sum_{i=0}^{n-1} \alpha_i(t) A^i, \quad \alpha = (\alpha_0, \dots, \alpha_{n-1})', \quad \dot{\alpha} = F\alpha, \quad \alpha(0) = e_1,$$

где F — сопровождающая матрица полинома $\chi(\lambda) = |\lambda E - A|$. Последний столбец матрицы F равен $-p = -(p_0, \dots, p_{n-1})'$, диагональ ниже главной заполнена единицами, остальные элементы нулевые. Подставим разложение $\exp\{At\}$ в формулы, определяющие векторы p, d :

$$p = K\gamma, \quad K = (g, A'g, \dots, A'^{n-1}g), \quad \gamma = \int_{\Theta} \beta(\tau) k(\tau) d\tau,$$

$$\beta(t) = \int_0^t \alpha(\tau) d\tau, \quad \exp\{At\} = E + A \int_0^t \exp\{A\tau\} d\tau \Rightarrow$$

$$d = \int_{\Theta} k(\tau) \left[E + A' \int_0^{\tau} \exp\{A's\} ds \right] g d\tau = \nu g + A'K\gamma, \quad \nu = \int_{\Theta} k(\tau) d\tau.$$

Линейная независимость функций $\beta_j(t)$ на произвольном непустом интервале времени следует из независимости $\alpha_j(t)$ и соотношений $\dot{\beta}_j(t) = \alpha_j(t)$. Поэтому выбором весовой функции $k(t)$ можно набор чисел γ, ν сделать любым. При этом достаточно ограничиться линейной комбинацией $k(t) = \eta_1 + \eta_2 \beta_0(t) + \dots + \eta_{n+1} \beta_{n-1}(t)$, так как расширенная система $1, \beta_0, \dots, \beta_{n-1}$ тоже линейно независима ($\beta(0) = 0$). Для определения $\eta \in \mathbb{R}^{n+1}$ получаем линейную алгебраическую систему уравнений

$$\begin{pmatrix} 0 & b'K \\ g & A'K \end{pmatrix} \Gamma \eta = \begin{pmatrix} \sigma \\ c \end{pmatrix}, \quad \Gamma = \int_{\Theta} (1, \beta'(\tau))' (1, \beta'(\tau)) d\tau \succ 0.$$

Вектор-функция $\beta(t) : \Theta \rightarrow \mathbb{R}^n$ определяется решением начальной задачи $\dot{\beta}(t) = F\beta(t) + e_1$, $\beta(0) = 0$. В случае $\det M \neq 0$, $\det K \neq 0$ все построения осуществимы и справедливо следующее утверждение.

ТЕОРЕМА 22. Пусть пара (A, b) управляема, а пара (A, g') наблюдаема. Тогда можно построить дискретное стабилизирующее управление по неполной обратной связи в форме (7.2) выбором T и $k(t)$, $t \in \Theta$.

Требования можно ослабить, корректируя алгоритм стабилизации. Например, если $c \in \mathcal{L}(K)$, то выбором функции $k(t)$ на отрезке времени Θ можно добиться равенств $d = \nu g + A'K\gamma = K\xi = c$. Тогда

$$\int_{\Theta} k(\tau) y(\tau + jT) d\tau = d'x^j + p'bu_j = c'x^j + p'bu_j,$$

причем необязательно уже $p'b = \sigma$. Чтобы добиться выполнения равенства $u_{j+1} = c'x^j + \sigma u_j$, нужно вместо (7.2) использовать управления

$$u_{j+1} = \int_{\Theta} k(\tau) y(\tau + jT) d\tau + (\sigma - p'b) u_j, \quad t \in [(j+1)T, (j+2)T).$$

Допустимы малые изменения значений c, σ . Достаточно ограничиться выбором $k(t) = \alpha'(t)\tilde{\eta}$, где $\tilde{\eta} \in \mathbb{R}^n$ определяется из линейной системы $\tilde{\Gamma}\tilde{\eta} = \xi$, $\tilde{\Gamma} = \langle \alpha, \alpha' \rangle$. Можно учитывать и более продолжительную предысторию:

$$u_{j+1} = \int_0^{T_r} k(\tau) y(\tau + (j-r)T) d\tau, \quad t \in [(j+1)T, (j+2)T], \quad j \geq r,$$

где величина $T_r = rT + \vartheta$ фиксирована, а начальные значения дискретного управления u_0, \dots, u_r выбираются предварительно.

7.2. Нелинейная наблюдаемая стабилизация

Рассмотрим систему наблюдения при наличии управления:

$$\dot{x} = f(x, u), \quad y = g(x). \quad (7.6)$$

Для упрощения обозначений считаем управление $u(t)$ и измерения $y(t)$ скалярными величинами. Задано программное движение и требуется его стабилизировать (в смысле асимптотической устойчивости по Ляпунову). Поставим задачу выбора стабилизирующего управления $u(x)$ ($u(t) = u[x(t)]$) из условия полной наблюдаемости замкнутой автоматической системы по доступной «внешней» информации $y = g(x)$. Это позволит периодически контролировать текущее фазовое состояние.

Ограничимся интегральными операторами обработки измерений

$$\int_{\Theta} k(\tau, y(t-T+\tau)) d\tau, \quad \Theta = [0, \vartheta], \quad t \geq T > \vartheta > 0. \quad (7.7)$$

Условие $\vartheta < T$ позволяет учитывать запаздывание и время обработки измерений к текущему моменту t . Формально результат интегрирования является функцией $\psi(t, x(t))$ фазового состояния $x(t)$, непосредственно неизвестного наблюдателю (известна лишь косвенная информация $y(\tau)$).

Пусть в выбранных координатах (отклонениях) область $U \subseteq \mathbb{R}^n$ фиксирована, $0 \in U$, $u^- < 0$, $u^+ > 0$, $g(0) = 0$, $f(0, 0) = 0$. Нули, как обычно, обозначаем одним символом. Считаем компоненты вектор-функции f и функцию g вещественными аналитическими:

$$f \in C^\omega(U \times (u^-, u^+), \mathbb{R}^n), \quad g \in C^\omega(U, \mathbb{R}).$$

Предполагая использование техники степенных рядов, ограничимся аналитическими допустимыми управлениями с обратной связью

$$u \in C^\omega(U_u, (u^-, u^+)), \quad U_u \subseteq U, \quad 0 \in U_u, \quad u(0) = 0.$$

При фиксированном стабилизирующем управлении u в области U_u (решение $x(t) \equiv 0$ асимптотически устойчиво по Ляпунову) через Ω обозначим область притяжения нулевого положения равновесия:

$$\Omega = \{x_0 \in U_u \mid x(t; x_0, 0, u) \in U_u, t \geq 0, x(t) \rightarrow 0, t \rightarrow +\infty\}.$$

В силу стационарности уравнений движения область Ω является инвариантной для замкнутой системы: $x_0 \in \Omega \Rightarrow x(t) \in \Omega$. После подстановки $u \in C^\omega(U_u, (u^-, u^+))$ получаем уравнения модели

$$\dot{x} = \bar{f}(x) = f(x, u(x)), \quad y = g(x), \quad x \in U_u.$$

Если система линейного приближения в окрестности нуля имеет вид

$$\dot{x} = Ax + bu, \quad y = l'x, \quad l \neq 0 \in \mathbb{R}^n, \quad (7.8)$$

и пара (A, b) управляема, то можно построить такую линейную обратную связь $u(x) = c'x$, что для собственных чисел выполнены неравенства $\operatorname{Re} \lambda_j(\bar{A}) < 0$ ($\bar{A} \equiv A + bc'$) и пара (\bar{A}, l') наблюдаема (прогнозируема) в \mathbb{R}^n . Замкнутая система $\dot{x} = \bar{f}(x)$, $y = g(x)$, $x \in U_u = \{x \in U : c'x \in (u^-, u^+)\}$, наблюдаема в достаточно малой окрестности нуля, а значит прогнозируема в области $U_T = x(T; \Omega, 0) \subseteq \Omega \subseteq U_u$. Последнее свойство следует из теоремы единственности для вещественных аналитических функций. По информации $y(\cdot; x_T, T): \Theta \rightarrow \mathbb{R}$ фазовый вектор $x_T \in U_T$ восстанавливается однозначно. Моменты времени ϑ, T фиксированы выбором интегральных операторов обработки измерений (7.7). Множество «удачных» векторов $c \in \mathbb{R}^n$ имеет непустую внутренность. Если вместо $c'x$ подставить допустимое управление $u(x) = c'x + w(x)$, $w(x) = o(\|x\|)$, то прогнозируемость (в соответствующей области U_T) останется. Выбор $c \in \mathbb{R}^n$ и $w(x) = o(\|x\|)$ определяет области Ω , U_T притяжения и прогнозируемости. Оценивать Ω изнутри можно, следуя методу [30, с. 78].

Остановимся на построении операторов восстановления фазового вектора замкнутой стабилизирующим управлением и прогнозируемой в U_T системы (7.6). Определим для (\bar{f}, g) сопряженную систему

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(x, u(x)) = k(t, g(x)), \quad v(0, x) = 0, \quad (7.9)$$

$$x \in x(t; U_T, T) = x(t; \Omega, 0), \quad k(\tau, y) = 0, \quad \tau \in (\vartheta, T].$$

В случае продолжимости решений $x(\cdot; x, T, u)$, $x \in \Omega$, уравнения $\dot{x} = \bar{f}$ на отрезок времени $[0, T]$ (\bar{f}, g рассматриваются в U_u) они продолжимы также на \mathbb{R} и $x(t) \in \Omega \quad \forall t \in \mathbb{R}, \forall x_0 \in \Omega$. Пара (\bar{f}, g) прогнозируема в области Ω . Уравнение (7.9) следует рассматривать на множестве $[0, T] \times \Omega$.

Для линейного приближения (7.8) и $k(t, y) = k(t)y$ получим

$$v(t, x) = V'(t)x, \quad \dot{V}(t) = -\bar{A}'V(t) + lk(t), \quad V(0) = 0, \quad (7.10)$$

$$\bar{A} = A + bc', \quad k(\tau) = 0, \quad t \in (\vartheta, T].$$

Если выбором весовой функции обработки измерений $k(\cdot, \cdot)$ добиться выполнения $v(T, x) = \varphi(x)$ в U_T , то с учетом стационарности уравнений движения и измерений характеристика фазового вектора $\varphi(x(t))$ ($t \geq T, x_0 \in \Omega$) восстанавливается к текущему моменту времени t интегрированием $k(\tau, y(t - T + \tau))$ по $\tau \in \Theta$. Когда сигнал обратной связи запаздывает на время h , меньшее $T - \vartheta$, то проводится интегрирование на $[h, h + \vartheta]$ функции $k(\tau - h, y(t - T + \tau))$ по мере поступления измерений.

Наоборот, вместо φ можно фиксировать k . Тогда уравнение (7.9) дает возможность определить ту компоненту $v(T, \cdot)$ фазового вектора, значение которой $v(T, x(t))$ в текущий момент времени $t \geq T$ вычисляется по предыстории измерений как результат интегрирования (7.7).

Если требуется так определить допустимое стабилизирующее управление $u(x) = c'x + w(x)$ ($w(x) = o(\|x\|)$), чтобы впоследствии иметь возможность контролировать именно значения $\varphi(x(t)) = u(x(t))$ (вычисляя интегралы (7.7)), то приходим к задаче о неподвижной точке:

$$u(x) = c'x + w(x) \Rightarrow v(T, x) = c'x + w(x).$$

Решение этой задачи позволяет также при необходимости приближенно реализовывать управление $u(x(t))$ ($t \in [t_1, t_2]$) по «внешним» измерениям $y = g(x)$. Ограничимся для определенности $k(t, y) = k(t)y$. Для поиска неподвижной точки можно организовать итерации

$$v_t(t, x) + v_x(t, x) \cdot f(x, u_j(x)) = k(t)g(x),$$

$$v(0, x) = 0, \quad v(T, x) = u_{j+1}(x), \quad u_0(x) = c'x,$$

и следовать схеме метода сжатых отображений. По выбору весовой функции $k(t)$ (в линейной системе (7.10) $V(T) = c$) управления $u_j(x)$ имеют структуру $u_j(x) = c'x + w_j(x)$, $w_j(x) = o(\|x\|)$, и являются стабилизирующими. Однородные полиномы $u^{(p)}(x)$ в представлении $u(x) = c'x + w(x)$ степенным рядом можно определять последовательно из уравнений

$$v_t^{(p)}(t, x) + v_x^{(p)}(t, x) \cdot (A + bc')x + V^{(1)'}(t)bu^{(p)}(x) = r^{(p)}(t, x),$$

где $p > 1$, $V^{(1)}(t)$ — решение уравнения (7.10), а однородный полином $r^{(p)}(t, \cdot)$ последовательно определяется по уже известным функциям

$$k(t), u^{(1)}(x) = c'x, u^{(2)}(x), \dots, u^{(p-1)}(x).$$

Граничные условия $v^{(p)}(0, x) = 0$, $v^{(p)}(T, x) = u^{(p)}(x)$ приводят к системе линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов однородного полинома $u^{(p)}(x)$:

$$(E + M)\tilde{U}^{(p)} = L, \quad \tilde{U}^{(p)'}X^{(p)} = u^{(p)}(x),$$

$$\Pi = \bar{A}' \otimes E_n \otimes \dots \otimes E_n + \dots + E_n \otimes \dots \otimes E_n \otimes \bar{A}',$$

$$\tilde{R}^{(p)'}(t)X^{(p)} = \tilde{r}^{(p)}(t, x, \dots, x) = r^{(p)}(t, x), \quad \bar{A} = A + bc',$$

$$M = \int_0^T \exp\{(\tau - T)\Pi\} V^{(1)'} b d\tau, \quad L = \int_0^T \exp\{(\tau - T)\Pi\} \tilde{R}^{(p)} d\tau.$$

Для нелинейных $k = k(t)y + o(|y|)$ изменения коснутся полиномов $r^{(p)}$.

Аналогичным образом сопряженное уравнение (7.9) дает возможность аналитического исследования задачи управления по неполной обратной связи $y = g(x)$ в дискретной форме

$$u_{j+1} = \int_{\Theta} k(\tau, y(jh + \tau)) d\tau, \quad t \in [(j+1)h, (j+2)h), \quad j \geq 0, \quad \vartheta \leq h.$$

Изложенная техника пригодна и в случае многомерных измерений. Аналитичность использовалась лишь для обоснования прогнозируемости замкнутой системы во всей области $U_T = x(T; \Omega, 0)$ (нелокально) и для применимости аппарата степенных рядов. При численной реализации общей схемы достаточно условий гладкости.

Глава II

Оценки функционалов в системах с запаздыванием

1. ОЦЕНИВАНИЕ ПРИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ В НАЧАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1.1. Постановка задачи

Пусть закон движения объекта и доступная информация о движении моделируются функционально-дифференциальными уравнениями

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= f(t, x(t), x_t, u(t), \mu(t)), \quad y(t) = g(t, x(t), x_t, \nu(t)), \quad t \geq 0, \\ x_t &= x_t(\cdot): [-h, 0] \rightarrow \mathbb{R}^n, \quad x_t(\theta) = x(t + \theta), \quad t \geq 0, \quad \theta \in [-h, 0].\end{aligned}$$

Здесь $x(t) \in \mathbb{R}^n$, $y(t) \in \mathbb{R}^m$, $u(t)$ — управление, $\mu(t)$ — возмущения движения, $\nu(t)$ — ошибки измерений, компоненты f, g — линейные ограниченные функционалы. Основы теории функционально-дифференциальных уравнений изложены в [2, 41, 45, 62, 81, 86]. Там же приведены прикладные задачи, приводящие к уравнениям с последействием.

Рассмотрим следующую постановку задачи [113, 114, 156]: построить алгоритм, позволяющий по любым реализуемым измерениям $y(\cdot)$ определять отрезок возможных значений заданного функционала $J = J(x(s), x_s, \mu(\cdot))$. В качестве J могут выступать компоненты вектора $x(s)$, проекции (коэффициенты Фурье) вектор-функций $x_s, \mu(\cdot)$. При этом начальные данные $x(0), x_0(\cdot)$, помехи $\mu(\cdot), \nu(\cdot)$ неизвестны, но ограничены априори заданным эллипсоидом. Фазовым состоянием удобно считать пару $(x(t), x_t)$, поскольку «хвост» x_t будет восприниматься интегрально: $x_t \in L_2^n[-h, 0]$.

Явное описание множества $\{(x(s), x_s)\}$ в общем случае не представляется реальным. Ограничения на $x(0), x_0(\cdot), \mu(\cdot), \nu(\cdot)$ позволяют в принципе оценить по норме $(x(s), x_s)$ и получить оценку возможных значений функционала J . Однако из-за возможного эффекта «слипания» решений уравнений с запаздыванием начальный эллипсоид к моменту времени s может «потерять размерность» и такая оценка J будет грубой. Хранение континуума $y(t)$ практически невозможно. Поэтому предполагаем, что по мере измерений значения $y(t)$ поступают на интеграторы и происходит накопле-

ние взвешенных интегральных сумм J_i , $1 \leq i \leq \ell$. Задача принимает классическую формулировку: оценить возможные значения заданного функционала по известным значениям других. Подобные задачи характерны для численного анализа (интерполирование, квадратурные формулы).

На основе техники сопряженных уравнений J, J_i можно представить явно как функционалы на «исходных данных» $x(0), x_0(\cdot), \mu(\cdot), \nu(\cdot)$. Это позволяет в рамках модели находить точные оценки возможных значений J . Кроме того, такое представление разумно с точки зрения анализа чувствительности J, J_i к вариациям начальных данных и помех. Геометрически учет реализовавшихся значений $J_i = \gamma_i$, $1 \leq i \leq \ell$, состоит в том, что отрезок значений J вычисляется как «длина пробега» плоскости, соответствующей J , по пересечению сечений начального эллипсоида ℓ плоскостями.

Общий случай, когда приходится учитывать в совокупности неопределенность начальных данных и помех, рассмотрим позже. Вначале остановимся на модели, когда основное возмущение вносится неопределенностью начальных данных, а помехи в уравнениях движения и ошибки измерений относительно малы и ими можно пренебречь:

$$\dot{x}(t) = \sum_{j=0}^N A_j x(t - h_j) + \int_{-h}^0 A(\theta) x(t + \theta) d\theta + Bu(t), \quad t \geq 0, \quad (1.1)$$

$$x(0) = x^0, \quad x(\tau) = x_0(\tau), \quad \tau \in [-h, 0], \quad \hat{x}_0 = (x^0, x_0(\cdot)) \in M_2,$$

$$y(t) = Gx(t), \quad \text{rank } G = m < n, \quad 0 = h_0 < h_1 < \dots < h_N = h. \quad (1.2)$$

Здесь $M_2 = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0]$, матрицы A_j, B, G размерностей соответственно $n \times n, n \times n_1, m \times n$ постоянны, элементы матрицы $A(\cdot)$ и компоненты заданной вектор-функции (управления) $u(\cdot)$ кусочно непрерывны на рассматриваемом отрезке времени $[0, t_*]$. Начальные данные \hat{x}_0 , состоящие из стартовой точки x^0 и необходимой для уравнения (1.1) предыстории $x_0(\cdot)$ (не обязательно $x_0(0) = x^0$), точно не известны.

Равенство в уравнении (1.1) понимаем в смысле почти всюду на отрезке времени $[0, t_*]$ (достаточно большом по сравнению с $[0, h]$). Фазовым пространством считаем прямое произведение

$$M_2 = M_2^n = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0], \quad \hat{x}_t = (x(t), x_t) = (x(t), x(t + \cdot)) \in M_2.$$

Это связано с тем, что предыстория влияет на движение интегрально. Зависимость решений от начальных данных обозначаем стандартно: $x(t; \hat{x}_0, 0), \hat{x}_t(\hat{x}_0, 0)$. В общем случае векторы $x(0), x_0(0)$ различны. Изменение значений $x_0(\tau)$ на множестве меры нуль в $[-h, 0]$ не меняет движения $x(t), t \geq 0$. Решение $x(t)$ абсолютно непрерывно на отрезке времени $[0, t_*]$. Более того, оно принадлежит пространству $H_n^1 = H^1([0, t_*], \mathbb{R}^n)$,

т. е. дополнительно имеет место включение $\dot{x} \in L_2^n[0, t_*]$. Поэтому удобно класс $x_t \in L_2^n[-h, 0]$ отождествлять с его представителем, непрерывным на $[-t, 0] \cap [-h, 0]$. При этом $x_t(0) = x(t)$ для $t > 0$.

Фиксируем натуральное $r \geq 1$ и рассмотрим задачу определения возможных значений функционала (проекция состояния \hat{x}_{rh})

$$J = p^{0'} x(rh) + \int_{-h}^0 p'(\tau) x(rh + \tau) d\tau = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2}, \quad (1.3)$$

где $rh \leq t_*$, $\hat{p} = (p^0, p(\cdot)) \in M_2$. Для содержательности задачи введем ограничение неопределенности начальной фазовой точки

$$\langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q = x^{0'} Q^0 x^0 + \int_{-h}^0 x'_0(\tau) Q(\tau) x_0(\tau) d\tau \leq \bar{\kappa}^2. \quad (1.4)$$

Матрица $Q(t)$ кусочно непрерывна на отрезке времени $[-h, 0]$, симметрична и положительно определена $\forall t \in [-h, 0]$. Аналогично считаем $Q^{0'} = Q^0$, $Q^0 \succ 0$, причем не обязательно имеет место равенство $Q^0 = Q(-0)$.

Предполагаем, что по мере поступления информации $y(t)$ на отрезке времени $[0, (r-1)h]$ вычисляются интегральные функционалы

$$\begin{aligned} J_i &= \sum_{j=1}^{r-1} \langle \hat{k}_{ij}, \hat{y}_{jh} \rangle = \sum_{j=1}^{r-1} \left(k_{ij}^{0'} y(jh) + \int_{-h}^0 k'_{ij}(\tau) y(jh + \tau) d\tau \right) = \\ &= \sum_{j=1}^{r-1} k_{ij}^{0'} y(jh) + \int_0^\rho K'_i(\tau) y(\tau) d\tau, \quad \rho = (r-1)h, \quad 1 \leq i \leq \ell, \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\hat{y}_{jh} = (y(jh), y(jh + \cdot)), \quad \hat{k}_{ij} = (k_{ij}^0, k_{ij}(\cdot)) \in M_2^m = \mathbb{R}^m \times L_2^m,$$

$$K_i(jh + \tau) = k_{ij}(\tau), \quad \tau \in [-h, 0], \quad 1 \leq j \leq r-1, \quad 1 \leq i \leq \ell.$$

Уточним теперь постановку задачи. Необходим алгоритм определения по значениям функционалов J_i , $1 \leq i \leq \ell$, отрезка возможных значений J с учетом априорных ограничений на неизвестные начальные данные \hat{x}_0 . Речь идет об операции для любых возможных $y(\cdot)$ в рамках модели. Если $p(\cdot) = 0$ (нули линейных пространств обозначаем одним символом), то, варьируя $p^0 \in \mathbb{R}^n$, получаем компоненты (проекции) положения $x(s)$ в момент времени $s = rh$. При $p^0 = 0$ — проекции x_{rh} в L_2 (интересующие нас коэффициенты Фурье). Некоторые векторные весовые коэффициенты k_{ij}^0 и функции $k_{ij}(\cdot)$ могут быть нулевыми, если, например, измерения на соответствующем промежутке времени не проводятся или недостаточно надежны. В частности, могут использоваться только дискретные измерения $y(jh)$, и тогда все $k_{ij}(\cdot) = 0$. Элементы $\hat{k}_{ij} \in M_2^m$ определяются конкретными характеристиками интегрирующих устройств.

1.2. Необходимые представления функционалов

Значения функционалов J , J_i определяются неизвестными начальными данными \hat{x}_0 . Поэтому для оценивания J по значениям J_i целесообразно получить представления $J = J(\hat{x}_0)$, $J_i = J_i(\hat{x}_0)$. Это позволит не только оценить чувствительность функционалов к вариациям \hat{x}_0 , но и получить точные оценки возможных значений функционала J (если исходные ограничения задачи считать точными). В основу преобразований положим следующие соображения. Если задан функционал $J = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} = \langle \hat{p}, \mathcal{P}\hat{x}_0 \rangle_{M_2}$, то нужно оператор \mathcal{P} «перебросить к аргументу \hat{p} », определив сопряженный оператор \mathcal{P}^* . В общем случае представления $J_i(\hat{x}_{rh})$ невозможны из-за неинтегрируемости уравнения (1.1) по убыванию времени.

Определим для линейной однородной динамической системы с последствием (1.1) ($u(\cdot) = 0$) оператор сдвига и сопряженный к нему:

$$T : M_2 \rightarrow M_2, \quad T\hat{x}_0 = \hat{x}_h(\hat{x}_0, 0),$$

$$T^* : M_2 \rightarrow M_2, \quad \langle \hat{a}, T\hat{z} \rangle_Q = \langle T^*\hat{a}, \hat{z} \rangle_Q \quad \forall \hat{a}, \hat{z} \in M_2.$$

Скалярное произведение $\langle \cdot, \cdot \rangle_Q$ определено в ограничении (1.4).

Найдем удобное представление оператора T^* . Фиксируем произвольную вектор-функцию $V(\cdot) \in H_n^1 = H^1([-h, 0], \mathbb{R}^n)$. Включение означает, что компоненты $V(\cdot)$ абсолютно непрерывны, а их производные (существуют почти всюду в классическом смысле) суммируемы с квадратом. Тогда справедливы следующие преобразования, целью которых является «переброска» интегралов в скалярном произведении $\langle \hat{a}, T\hat{z} \rangle$ от аргумента \hat{z} к \hat{a} интегрированием по частям:

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}, T\hat{z} \rangle_Q &= a^0 Q^0 x(h; \hat{z}, 0) + \int_{-h}^0 a'(\tau) Q(\tau) x(h + \tau; \hat{z}, 0) d\tau + \\ &+ \int_{-h}^0 V'(\tau) \left\{ \dot{x}(h + \tau) - \sum_{j=0}^N A_j x(h - h_j + \tau) - \right. \\ &- \left. \int_{-h}^0 A(\theta) x(h + \tau + \theta) d\theta \right\} d\tau = a^0 Q^0 x(h) + \\ &+ \int_0^h a'(s - h) Q(s - h) x(s) ds + V'(0) x(h) - \\ &- V'(-h) x(0) - \int_0^h \dot{V}'(s - h) x(s) ds - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{j=0}^N \int_{-h_j}^{h-h_j} V'(s-h+h_j) A_j x(s) ds - \\
& - \int_{-h}^0 V'(\tau) \left\{ \int_{\tau}^{h+\tau} A(s-h-\tau) x(s) ds \right\} d\tau = \\
& = a^0 Q^0 x(h) + V'(0)x(h) - V'(-h)x(0) + \\
& + \int_0^h (a'(s-h)Q(s-h) - \dot{V}'(s-h))x(s) ds - \\
& - \sum_{j=0}^N \int_{-h_j}^0 V'(s-h+h_j) A_j x(s) ds - \\
& - \sum_{j=0}^N \int_0^{h-h_j} V'(s-h+h_j) A_j x(s) ds - \\
& - \int_{-h}^0 V'(\tau) \left\{ \int_{\tau}^0 A(s-h-\tau) x(s) ds \right\} d\tau - \\
& - \int_{-h}^0 V'(\tau) \left\{ \int_0^{h+\tau} A(s-h-\tau) x(s) ds \right\} d\tau.
\end{aligned}$$

Доопределим элементы $A(\cdot)$ и $V(\cdot)$ нулем вне отрезка $[-h, 0]$ и выберем $V(\cdot)$ на $[-h, 0]$ так, чтобы в последнем равенстве не встречались значения $x(t)$ при $t \in (0, h]$. Это требование приводит к уравнению

$$\dot{V}(t) = - \sum_{j=0}^N A'_j V(t+h_j) - \int_{-h}^0 A'(t-\tau) V(\tau) d\tau + Q(t)a(t), \quad (1.6)$$

$$t \in [-h, 0], \quad V(0) = -Q^0 a^0, \quad V(\tau) = 0, \quad A(\tau) = 0, \quad \tau \notin [-h, 0],$$

которое интегрируется (численно) справа налево на отрезке времени $[-h, 0]$. В силу выбора $V(\cdot)$ решением уравнения (1.6) получаем:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{a}, T\hat{z} \rangle_Q & = -V'(-h)x(0) - \sum_{j=0}^N \int_{-h}^0 V'(s-h+h_j) A_j x(s) ds - \\
& - \int_{-h}^0 V'(\tau) \left\{ \int_{-h}^0 A(s-h-\tau) x(s) ds \right\} d\tau = \langle \hat{c}, \hat{z} \rangle_Q, \\
c(t) & = -Q^{-1}(t) \left\{ \sum_{j=0}^N A'_j V(t-h+h_j) + \int_{-h}^0 A'(t-h-\tau) V(\tau) d\tau \right\},
\end{aligned}$$

$V(\tau) = 0$, $A(\tau) = 0$, $\tau \notin [-h, 0]$. Отсюда по определению

$$T^* \hat{a} = \hat{c}, \quad \hat{c} = (c^0, c(\cdot)), \quad c^0 = -Q^{0-1}V(-h). \quad (1.7)$$

Итак, значение сопряженного оператора T^* на элементе $\hat{a} \in M_2$ определяется по решению $V(\cdot)$ системы (1.6), которую назовем сопряженной к системе (1.1). Искомое представление $J = J(\hat{x}_0)$ в однородном случае (при $u(\cdot) = 0$) компактно записывается в виде

$$J = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} = \langle \hat{Q}^{-1} \hat{p}, T^r \hat{x}_0 \rangle_Q = \langle T^{*r} \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q.$$

Здесь принято обозначение $\hat{Q}^{-1} \hat{p} = (Q^{0-1} p^0, Q^{-1}(\cdot) p(\cdot)) \in M_2$.

Преобразования в неоднородном случае более громоздки. Если нет необходимости, то можно считать в дальнейшем задачу однородной и сразу обратиться к комментариям после представления (1.9).

Преобразуем теперь с помощью оператора T^* функционал J на решениях возмущенного уравнения движения (1.1) ($u(\cdot) \neq 0$):

$$\begin{aligned} J &= \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} = \langle \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_Q = \langle T^* \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_{(r-1)h} \rangle_Q - \\ &- \int_{-h}^0 V'_r(\tau) B u(rh + \tau) d\tau = \langle T^{*2} \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_{(r-2)h} \rangle_Q - \\ &- \int_{-h}^0 V'_r(\tau) B u(rh + \tau) d\tau - \int_{-h}^0 V'_{r-1}(\tau) B u((r-1)h + \tau) d\tau = \\ &= \dots = \langle T^{*r} \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \sum_{j=1}^r \int_{-h}^0 V'_j(\tau) B u(jh + \tau) d\tau. \end{aligned}$$

Появление вектор-функций V_j при $u(\cdot) \neq 0$ становится понятным, если не пропустить выше преобразование скалярного произведения $\langle \hat{a}, T \hat{z} \rangle_Q$. Вектор-функция V_r определяется как решение сопряженного к (1.1) уравнения (1.6) с начальными данными $V(0) = -p^0$ и неоднородностью $p_r(t)$ (вместо $Q(t)a(t)$). Последующие $V_{r-1}(\cdot), \dots, V_1(\cdot)$ задаются рекуррентно ($\hat{a} = T^{*r-i} \hat{Q}^{-1} \hat{p}$) соотношениями

$$\begin{aligned} \dot{V}_i(t) &= - \sum_{j=0}^N A'_j V_i(t + h_j) - \int_{-h}^0 A'(t - \tau) V_i(\tau) d\tau - \\ &- \sum_{j=0}^N A'_j V_{i+1}(t - h + h_j) - \int_{-h}^0 A'(t - h - \tau) V_{i+1}(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$t \in [-h, 0], \quad V_i(0) = V_{i+1}(-h), \quad V_i(\tau) = 0, \quad A(\tau) = 0, \quad \tau \notin [-h, 0].$$

Определим непрерывную на отрезке времени $[0, rh]$ вектор-функцию $b(t)$ «склеиванием» V_i : $b(ih + \tau) = V_i(\tau)$, $\tau \in [-h, 0]$, $1 \leq i \leq r$. Тогда

$$\begin{aligned} J &= \langle T^{*r} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \int_0^{rh} b'(\tau) B u(\tau) d\tau = \\ &= \langle T^{*r} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \langle B' b, u \rangle_{L_2}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Смысл такого представления состоит в следующем. Функционал J теперь явно представлен через входные данные \hat{x}_0 , $u(\cdot)$. Кроме того, вычисленные $T^{*r} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}$, $b(\cdot)$ позволяют судить о чувствительности значений функционала J (проекции \hat{x}_{rh}) к вариациям начальных данных \hat{x}_0 и управления $u(\cdot)$. Если, например, структура управления (матрицы B) и вектор-функция $b(\cdot)$ таковы, что значения $B'b(t)$ пренебрежимо малы, то данную проекцию J естественно назвать инвариантной к управлению $u(\cdot)$. Варьируя элемент $\hat{p} \in M_2$ ($b = b(\hat{p})$) и добиваясь $B'b(t) \approx 0$, приходим к описанию множества таких функционалов. Аналогично интерпретируется $T^{*r} \widehat{Q}^{-1} \hat{p} \approx 0$.

Преобразуем аналогичным образом функционалы J_i из (1.5):

$$\begin{aligned} J_i &= \sum_{j=1}^{r-1} \langle \hat{k}_{ij}, \hat{y}_{jh} \rangle = \sum \langle G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_{jh} \rangle = \sum \langle \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_{jh} \rangle_Q, \\ \langle \hat{k}_{ij}, \hat{y}_{jh} \rangle &= \langle T^{*j} \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \sum_{s=1}^j \int_{-h}^0 V'_{ijs}(\tau) B u(sh + \tau) d\tau. \end{aligned}$$

Здесь по определению $P\hat{k} \equiv (Pk^0, Pk(\cdot))$. Если ограничиться однородной задачей ($u = 0$), можно перейти к формуле (1.10). Иначе появляются вектор-функции уже с тремя индексами: $V_{ijj}(\cdot)$ определяется сопряженной системой (1.6) с начальными данными $V(0) = -G' k_{ij}^0$ и неоднородностью $G' k_{ij}(\cdot)$. Последующие вектор-функции $V_{ijj-1}(\cdot), \dots, V_{ij1}(\cdot)$ задаются рекуррентно по уравнениям (1.8) (по третьему индексу), т. е. в (1.6) последовательно полагаем $\hat{a} = T^{*j-s} \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}$, $s = j-1, \dots, 1$.

Обозначим $b_{ij}(t) = V_{ijs}(t - sh)$, $t \in [(s-1)h, sh]$, $1 \leq s \leq j$,

$$b_i(t) = \sum_{j=1}^{r-1} b_{ij}(t), \quad \hat{q}_i = \sum_{j=1}^{r-1} T^{*j} \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij},$$

где доопределяем $b_{ij}(t) = 0$, $t \in (jh, rh]$, $b_i(\tau) = 0$, $\tau \in ((r-1)h, rh]$.

В итоге получаем искомые представления

$$J_i = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q - \int_0^{rh} b'_i(\tau) B u(\tau) d\tau = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q - \langle B' b_i, u \rangle_{L_2}. \quad (1.10)$$

Выбором весовых элементов \hat{k}_{ij} можно влиять на чувствительность J_i (функционалов обработки результатов измерений $y(\cdot)$) к вариациям управления $u(\cdot)$ и начальных данных \hat{x}_0 . Следует подчеркнуть, что практически все расчеты однотипны и характеризуются периодическим обращением к одной и той же подпрограмме численного интегрирования системы (1.6) с фиксированным набором начальных данных и неоднородностей.

1.3. Интервальные оценки функционала

Итак, функционалы задачи J, J_i имеют явное представление

$$J = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \psi, \quad J_i = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q - \psi_i, \quad \psi = \langle B'b, u \rangle_{L_2},$$

$$\psi_i = \langle B'b_i, u \rangle_{L_2}, \quad \hat{q} = T^{*r} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \quad \hat{q}_i = \sum_{j=1}^{r-1} T^{*j} \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}.$$

Элементы $\hat{q}, \hat{q}_i \in M_2 = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0]$ находятся по определению сопряженного оператора T^* . Некоторые технические трудности связаны с подсчетом b, b_i . Ниже формально достаточно знать, что ψ, ψ_i константы.

Нас интересует алгоритм, позволяющий по любому допустимому (с учетом априорного ограничения (1.4)) набору реализаций $J_i = \gamma_i$ указать интервальную оценку возможных значений функционала J :

$$|J - \varphi_1(\gamma_1, \dots, \gamma_\ell)| \leq \varphi_2(\gamma_1, \dots, \gamma_\ell).$$

Поскольку по постановке задачи вектор-функция $u(\cdot)$ известна, то вместо J, J_i можно рассматривать функционалы

$$I = J + \psi = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q, \quad I_i = J_i + \psi_i = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q, \quad \langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q \leq \overline{\kappa}^2.$$

Задача приобретает формулировку на языке функционального анализа: оценить функционал I по известным значениям I_i . В контексте классических задач вычислительной математики проблема и подход к ее решению изложены в [28]. Воспользуемся соответствующей техникой. Начнем с предварительных геометрических рассуждений.

Представим себе трехмерный аналог бесконечномерного эллипсоида допустимых \hat{x}_0 . Информация $I_i = \alpha_i$ сужает неопределенность в \hat{x}_0 до пересечения эллипсоида с ℓ плоскостями. «Пробег» по этому пересечению плоскости $I = \text{const}$ и дает искомое множество возможных значений I . Во вспомогательных выкладках будем опускать индекс Q в скалярных произведениях и знак «крышка»: $I = \langle q, x_0 \rangle, I_i = \langle q_i, x_0 \rangle, \dots$ Элементы $q_i \in M_2$ считаем линейно независимыми, иначе часть функционалов (1.5) дополнительной информации о x_0 не несут и подсчет их значений излишен. Если

q зависит от q_i , то по значениям J_i однозначно определяется $J \forall x_0 \in M_2$. Это вырожденные случаи, поэтому считаем q, q_1, \dots, q_ℓ независимыми.

Введем в $M_2 = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0]$ новое скалярное произведение

$$[z, x] = \begin{vmatrix} \langle z, x \rangle & \langle z, q_1 \rangle & \dots & \langle z, q_\ell \rangle \\ \langle q_1, x \rangle & \langle q_1, q_1 \rangle & \dots & \langle q_1, q_\ell \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle q_\ell, x \rangle & \langle q_\ell, q_1 \rangle & \dots & \langle q_\ell, q_\ell \rangle \end{vmatrix}.$$

Без небольшой корректировки это не совсем скалярное произведение, поскольку $[z, z] = 0 \Leftrightarrow z \in \mathcal{L}_0 = \mathcal{L}\{q_1, \dots, q_\ell\}$, а не $z = 0$. Можно перейти к фактор-пространству, в котором линейная оболочка \mathcal{L}_0 будет нулем. Но далее нам потребуется лишь неравенство Коши–Буняковского $[z, x]^2 \leq [z, z] \cdot [x, x]$: $[z + \lambda x, z + \lambda x] = \lambda^2[x, x] + 2\lambda[z, x] + [z, z] \geq 0 \forall \lambda \in \mathbb{R}$, откуда дискриминант $[z, x]^2 - [z, z] \cdot [x, x]$ неположителен.

Остановимся несколько подробнее на смысле операции $[\cdot, \cdot]$. Величина $[z, z]$ — это определитель матрицы Грама $\Gamma\{z, q_1, \dots, q_\ell\}$. По определению элемент $\Gamma_{ij}\{d_1, \dots, d_s\}$ равен $\langle d_i, d_j \rangle$. Как известно, линейная зависимость векторов d_i эквивалентна условию $\det \Gamma\{d_1, \dots, d_s\} = 0$. Матрица Грама симметрична и неотрицательно определена в силу неравенства

$$c' \Gamma c = \langle c_1 d_1 + \dots + c_s d_s, c_1 d_1 + \dots + c_s d_s \rangle \geq 0 \forall c \in \mathbb{R}^s.$$

Более того, она положительно определена, если элементы d_i линейно независимы. Поэтому для $[z, z]$ выполнены все аксиомы скалярного произведения, кроме $[z, z] = 0 \Leftrightarrow z = 0$. Последнее для нас несущественно и, как уже отмечалось, преодолимо в рамках «фактор-терминологии».

Запишем определитель, используя ортогональное разложение:

$$\begin{aligned} z &= z^0 + z^\perp, \quad z^0 \in \mathcal{L}_0, \quad z^\perp \in \mathcal{L}_0^\perp, \quad \langle z^0, z^\perp \rangle = \langle q_i, z^\perp \rangle = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow [z, z] = \langle z^\perp, z^\perp \rangle \det \Gamma_0, \quad \Gamma_0 = \Gamma\{q_1, \dots, q_\ell\}. \end{aligned}$$

Для проверки следует, используя представление строки

$$(\langle z, z \rangle, \dots, \langle z, q_\ell \rangle) = (\langle z^0, z^0 \rangle + \langle z^\perp, z^\perp \rangle, \dots, \langle z^0, q_\ell \rangle)$$

суммой $(\langle z^0, z^0 \rangle, \dots, \langle z^0, q_\ell \rangle) + (\langle z^\perp, z^\perp \rangle, \dots, 0)$, разложить определитель на сумму двух, один из которых $\det \Gamma\{z^0, q_1, \dots, q_\ell\} = 0$. Получаем геометрическую интерпретацию: $[z, z]/\det \Gamma_0 = \langle z^\perp, z^\perp \rangle$ — это квадрат расстояния от элемента z до линейной оболочки $\mathcal{L}_0 = \mathcal{L}\{q_1, \dots, q_\ell\}$. Подразумевается метрика, порожденная скалярным произведением $\langle \cdot, \cdot \rangle = \langle \cdot, \cdot \rangle_Q$.

Вернемся к исходной задаче. Пусть в результате измерений $y(t)$ и подсчета значений функционалов J_i в силу (1.5) стали известны значения $I_i = \alpha_i$, $1 \leq i \leq \ell$. Воспользуемся для первой строки разложением вида

$$(\langle z, x \rangle, \langle z, q_1 \rangle, \dots, \langle z, q_\ell \rangle) = (\langle z, x \rangle, 0, \dots, 0) + (0, \langle z, q_1 \rangle, \dots, \langle z, q_\ell \rangle).$$

Тогда после соответствующих преобразований определителей из неравенства $[\hat{q}, \hat{x}_0]^2 \leq [\hat{q}, \hat{q}] \cdot [\hat{x}_0, \hat{x}_0]$ получаем оценку

$$|I - I_*| \leq F_1 \cdot F_2^0, \quad (1.11)$$

где приняты обозначения

$$I_* = -\gamma_0^{-1} \det \begin{pmatrix} 0 & \alpha' \\ \sigma & \Gamma_0 \end{pmatrix}, \quad F_1^2 = \gamma_0^{-1} \det \Gamma, \quad \gamma_0 = \det \Gamma_0, \quad \Gamma_0 = \Gamma\{\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_\ell\},$$

$$\Gamma = \Gamma\{\hat{q}, \hat{q}_1, \dots, \hat{q}_\ell\}, \quad F_2^{02} = \langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle + R_\alpha, \quad R_\alpha = \gamma_0^{-1} \det \begin{pmatrix} 0 & \alpha' \\ \alpha & \Gamma_0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_\ell)', \quad \sigma = (\langle \hat{q}, \hat{q}_1 \rangle, \dots, \langle \hat{q}, \hat{q}_\ell \rangle)', \quad \langle \cdot, \cdot \rangle = \langle \cdot, \cdot \rangle_Q.$$

Геометрический смысл множителя F_1 — это расстояние (в метрике, порожденной $\langle \cdot, \cdot \rangle_Q$) от \hat{q} до линейной оболочки $\mathcal{L}_0 = \mathcal{L}\{\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_\ell\}$, F_2^0 — расстояние от реализовавшегося \hat{x}_0 до \mathcal{L}_0 . Поскольку элемент \hat{x}_0 неизвестен, то вместо (1.11) приходим к вычисляемой по $\{\alpha_j\}$ оценке

$$|I - I_*| \leq F_1 \cdot F_2, \quad F_2^2 = \overline{\kappa}^2 + R_\alpha. \quad (1.12)$$

Вычисление определителей для каждой реализации α_j нерационально, перейдем к более удобной интерпретации оценки. Обозначим

$$A_\alpha = \{\hat{x}_0 \in M_2 \mid \langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q \leq \overline{\kappa}^2, \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q = \alpha_i, 1 \leq i \leq \ell\}.$$

Рассмотрим для фиксированного элемента $\hat{x}_0 \in A_\alpha$ ортогональное разложение (в технических выкладках опускаем «крышки» и индекс Q):

$$x_0 = x_* + v, \quad x_* \in \mathcal{L}_0, \quad v \in \mathcal{L}_0^\perp, \quad \langle x_*, v \rangle = 0.$$

Из $\langle q_i, x_0 \rangle = \langle q_i, x_* \rangle$ и $\langle x_0, x_0 \rangle = \langle x_*, x_* \rangle + \langle v, v \rangle$ следует $x_* \in A_\alpha$. Разность двух элементов A_α принадлежит \mathcal{L}_0^\perp . Поэтому, фиксируя x_* , получаем представление $x_0 = x_* + v \quad \forall x_0 \in A_\alpha$. Здесь вариация $v \in \mathcal{L}_0^\perp$ стеснена условием $x_0 \in A_\alpha$. Коэффициенты разложения $x_* = c_1 q_1 + \dots + c_\ell q_\ell$ в силу $\langle q_i, x_* \rangle = \alpha_i$ определяются из системы линейных уравнений $\Gamma_0 c = \alpha$. Поэтому x_* определяется единственным образом, независимо от изначально выбранного $x_0 \in A_\alpha$. Это легко доказывается и от противного. Если в определителе, участвующем в выражении для I_* , заменить нуль

на $\langle q, x_* \rangle - \langle q, x_* \rangle$ и представить определитель суммой двух определителей, то с учетом $x_* \in \mathcal{L}_0$ получим $I_* = \langle q, x_* \rangle$. Аналогичным образом ($0 = \langle x_*, x_* \rangle - \langle x_*, x_* \rangle$, $\langle q_i, x_* \rangle = \alpha_i$) вычисляем $F_2^{02} = \langle x_0, x_0 \rangle - \langle x_*, x_* \rangle$.

Итак, если по реализовавшимся ℓ значениям $I_i = \alpha_i$ из линейной системы $\Gamma_0 c = \alpha$ найти вектор коэффициентов c и определить элемент $\hat{x}_* = c_1 \hat{q}_1 + \dots + c_\ell \hat{q}_\ell$, то оценка принимает компактную форму:

$$|I - I_*| \leq F_1 \cdot F_2^0 \leq F_1 \cdot F_2, \quad I = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle, \quad I_* = \langle \hat{q}, \hat{x}_* \rangle, \quad (1.13)$$

$$F_2^{02} = \langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle - \langle \hat{x}_*, \hat{x}_* \rangle \leq \overline{\kappa}^2 - \langle \hat{x}_*, \hat{x}_* \rangle = F_2^2.$$

Оценка точная. В пределах множества A_α из точки x_* можем двигаться по направлению $v \in \mathcal{L}_0^\perp$ до границы эллипсоида. Возьмем

$$x_0 = x_* + \lambda q^\perp \quad (q = q^0 + q^\perp, \quad q^0 \in \mathcal{L}_0, \quad q^\perp \in \mathcal{L}_0^\perp)$$

с числовым параметром λ из условия $\langle x_0, x_0 \rangle = \overline{\kappa}^2$. Подсчитаем величины, входящие в интервальную оценку (1.13):

$$|I - I_*| = |\langle q, x_* + \lambda q^\perp \rangle - \langle q, x_* \rangle| = |\lambda| \langle q^\perp, q^\perp \rangle,$$

$$F_1^2 = \gamma_0^{-1} \det \Gamma = \rho^2 \{q, \mathcal{L}_0\} = \langle q^\perp, q^\perp \rangle, \quad \gamma_0 = \det \Gamma_0,$$

$$F_2^{02} = F_2^2 = \langle x_* + \lambda q^\perp, x_* + \lambda q^\perp \rangle - \langle x_*, x_* \rangle = \lambda^2 \langle q^\perp, q^\perp \rangle.$$

Все неравенства становятся равенствами. Таким образом, получаем именно отрезок возможных, допустимых значений функционала I при условии реализации $I_i = \alpha_i$, $1 \leq i \leq \ell$. Элемент x_* , который определяет центр отрезка $I_* = \langle q, x_* \rangle$, естественно принять за оценку начального состояния $x_0 = \hat{x}_0$.

Если по элементам q_i построить биортогональную систему элементов в форме $d_j = \beta_{j1} q_1 + \dots + \beta_{j\ell} q_\ell$ ($\langle d_i, q_j \rangle = \delta_{ij}$), то получаем выражения

$$\begin{aligned} \langle q_i, x_* \rangle &= \alpha_i, \quad x_* \in \mathcal{L}\{q_j\} = \mathcal{L}\{d_j\} \Rightarrow x_* = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_j d_j, \\ F_2^2 &= \overline{\kappa}^2 - \sum_{i,j=1}^{\ell} \alpha_i \alpha_j \xi_{ij}, \quad \xi_{ij} = \langle d_i, d_j \rangle, \\ I_* &= \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_j \xi_j, \quad \xi_j = \langle q, d_j \rangle \quad \forall \alpha. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Теперь найдем удобное представление величины F_1 , равной расстоянию $\rho\{q, \mathcal{L}_0\}$ от элемента q до линейной оболочки q_j . Для этого применим теорему Ферма для решения задачи минимизации положительно определенной

квадратичной формы по коэффициентам γ_i :

$$\begin{aligned} F_1^2 &= \min_{\gamma_i} \left\| q - \sum_{i=1}^{\ell} \gamma_i d_i \right\|_Q^2 \Rightarrow \sum_{i=1}^{\ell} \gamma_i^* \langle d_i, d_j \rangle = \langle q, d_j \rangle, \\ q - \sum_{i=1}^{\ell} \gamma_i^* d_i &= q^\perp, \quad \langle d_i, q_j \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow \gamma_i^* = \langle q, d_i \rangle, \\ F_1^2 &= \rho^2 \{q, \mathcal{L}_0\} = \langle q^\perp, q^\perp \rangle = \langle q, q \rangle - \sum_{i=1}^{\ell} \langle q, d_i \rangle \langle q, d_i \rangle. \end{aligned}$$

Подводя итог, сформулируем поэтапно предварительные конструкции алгоритма оценивания (по контексту упрощая обозначения):

- 1) вычислим, интегрируя неоднородную систему (1.6) с различными a , элементы $q, q_i \in M_2$, вектор-функции $b(t), b_i(t)$ в представлениях функционалов $J(x_0), J_i(x_0)$ в форме (1.9), (1.10) и интегралы ψ, ψ_i (если задача однородная, то $b = b_i = \psi = \psi_i = 0$);
- 2) определим биортогональную к $\{q_i\}$ систему $\{d_j\}$;
- 3) вычислим $\xi_i = \langle q, d_i \rangle, \xi_{ij} = \langle d_i, d_j \rangle$ и значение F_1^2 .

После указанных предварительных вычислений необходимо «запомнить» лишь элементы d_j и числа $\psi, \psi_i, F_1, \xi_j, \xi_{ij}$.

Работа алгоритма оценивания J сводится к следующему. По реализовавшимся значениям функционалов J_i (в соответствии с (1.5)) вычисляем $\alpha_i = J_i + \psi_i$ и квадратичную форму F_2^2 согласно (1.14). Точная оценка возможных значений функционала J дается неравенством

$$|J - J_*| \leq F_1 \cdot F_2, \quad J_* = \alpha_1 \xi_1 + \dots + \alpha_\ell \xi_\ell - \psi.$$

При этом не исключается полная определенность $J = J_*$ при $F_2^0 = 0$. Оптимальный элемент оценивания, если в этом есть необходимость, определяется линейной комбинацией $x_* = \alpha_1 d_1 + \dots + \alpha_\ell d_\ell$.

1.4. Оптимизация оценивания

Структура оценки подсказывает, что для минимизации F_1 один из функционалов (пусть J_1) целесообразно выбрать из условия $\|\hat{q} - \hat{q}_1\|_Q \rightarrow \min$. А остальные J_2, \dots, J_ℓ — так, чтобы наиболее вероятные реализации \hat{x}_0 были близки к \mathcal{L}_0 . Если же вести речь только о гарантированном оценивании

$$|I - I_*| \leq F_1 \overline{\varkappa}, \quad \max F_2^0 = \max F_2 = \overline{\varkappa},$$

то задача $\|\hat{q} - \hat{q}_1\|_Q \rightarrow \min$ остается, а выбор функционалов J_2, \dots, J_ℓ не влияет на величину F_1 и не является существенным. Поэтому важно исследовать оптимизационную задачу

$$\|T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p} - S\hat{K}\|_Q \rightarrow \min. \quad (1.15)$$

Оптимальному выбору подлежит набор весовых коэффициентов

$$\hat{K} = (\hat{k}_1, \dots, \hat{k}_{r-1}) \in M_2^{m \times r-1} = (\mathbb{R}^m \times L_2^m[-h, 0])^{r-1}.$$

Оператор $S: M_2^{m \times r-1} \rightarrow M_2 = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0]$ определяется формулой

$$S\hat{K} = \sum_{j=1}^{r-1} T^{*j}\hat{Q}^{-1}G'\hat{k}_j.$$

Задача (1.15) означает, что нас интересует квазирешение [15] операторного уравнения $S\hat{K} = \hat{q}$ ($\hat{q} = T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}$) в пространстве $M_2^{m \times r-1}$. При этом в пространстве M_2 используем норму, порожденную $\langle \cdot, \cdot \rangle_Q$.

Стандартно доказывается (применяя лемму Гронуолла), что линейные операторы $T, T^*: M_2 \rightarrow M_2$ вполне непрерывны. Поэтому множество $SM_2^{m \times r-1}$ не замкнуто. Исключение составляет случай конечномерности оператора S , но это свидетельствует о вырожденности модели (1.1). Следовательно, разрешимость уравнения $S\hat{K} = \hat{q}$ не гарантируется. Более того, и задача (1.15) может не иметь решения. Это типичные трудности, связанные с решением некорректных задач (уравнение первого рода с вполне непрерывным оператором) [75]. Воспользуемся спецификой оператора S .

Обозначим $\hat{B} = \hat{Q}^{-1}G' = (Q^0{}^{-1}G', Q^{-1}(\cdot)G')$ и заметим, что

$$\begin{aligned} S\hat{K} = \sum_{j=1}^{r-1} T^{*j}\hat{Q}^{-1}G'\hat{k}_j &= T^*(\hat{B}\hat{k}_1 + \dots + \\ &+ T^*(\hat{B}\hat{k}_{r-3} + T^*(\hat{B}\hat{k}_{r-2} + T^*(\hat{B}\hat{k}_{r-1} + 0))) \dots). \end{aligned}$$

Рассмотрим дискретную динамическую систему в M_2 :

$$X_1 = 0, \quad X_{i+1} = T^*X_i + T^*\hat{B}\hat{u}_i, \quad \hat{u}_i \in M_2^m. \quad (1.16)$$

Зададим управления $\hat{u}_1 = \hat{k}_{r-1}, \dots, \hat{u}_{r-1} = \hat{k}_1$. Тогда $X_r = S\hat{K}$ и задача приобретает формулировку в терминах теории управления: выбором управлений \hat{u}_i перевести фазовую точку из нуля в \hat{q} за r шагов. В контексте теории управления вполне понятна причина невозможности в общем случае решить задачу $X_r = \hat{q}$: каждая система управления имеет свое множество достижимости и в бесконечномерном случае рассчитывать на полную управляемость не приходится.

Заметим теперь, что для системы (1.16) достаточно исследовать управляемость за r шагов в линейном многообразии

$$T^{*r}M_2 = \{\hat{q} = T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p} \mid \hat{p} \in M_2\}.$$

Исключая вырожденный случай конечномерности оператора T^* , множество $T^{*r}M_2$ не является подпространством M_2 . С ростом r не только расширяются возможности управления в смысле расширения множества достижимости $\mathcal{D}_{r+1}(0) = \{X_{r+1}\} \supseteq \mathcal{D}_r(0) = \{X_r\}$, но и целевое множество $T^{*r}M_2$ «движется навстречу»: $T^{*r+1}M_2 \subseteq T^{*r}M_2$. Так что задача $SK = \hat{q}$, не имеющая решения при фиксированном r , может оказаться разрешимой при увеличении r , т. е. при увеличении времени наблюдения. При каких условиях на A_j , $A(\cdot)$, \hat{Q} , G возможно при некотором r поглощение расширяющимся множеством достижимости $\mathcal{D}_r(0)$ сужающегося целевого множества $T^{*r}M_2$? Если $\mathcal{D}_r(0) \supseteq T^{*r}M_2$, то в полученных оценках можно добиться $F_1 = 0$ и тогда значения $J = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2}$ определяются точно $\forall p \in M_2$. Но это означает возможность по измерениям (1.2) однозначно восстановить \hat{x}_{rh} и, следовательно, движение системы (1.1) для $t \geq rh$. Такое свойство называется полной наблюдаемостью. Сверхусилия для решения бесконечномерной задачи поглощения $\mathcal{D}_r(0) \supseteq T^{*r}M_2$ вряд ли оправданы. Поэтому вернемся к задаче оценивания $J = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2}$. Для модели линейного приближения разумно ограничиться оценкой конечного числа таких функционалов (коэффициентов Фурье).

Пусть r , \hat{p} фиксированы. Не будем рассчитывать на точное решение двухточечной задачи управления $X_1 = 0$, $X_r = \hat{q}$: тогда можно добиться $F_1 = 0$ и однозначного восстановления значений $J = I_* - \psi$ при бесконечномерной неопределенности (1.4) начальных данных \hat{x}_0 . Обратимся к экстремальной задаче $\|X_r - \hat{q}\|_Q \rightarrow \min$. Но и эта задача, вообще говоря, некорректна. Множество достижимости (1.16) описывается как линейная оболочка $\mathcal{L}\{T^{*r-1}\hat{B}M_2^m, \dots, T^*\hat{B}M_2^m\}$. Эта «сумма поворачивающихся под действием T^* плоскостей» в бесконечномерном случае незамкнута. Проекция \hat{q} на \mathcal{L} (в M_2 со скалярным произведением $\langle \cdot, \cdot \rangle_Q$), которая и определяла бы оптимальный элемент \hat{K} , может не существовать. Поэтому перейдем к построению субоптимального набора \hat{K} весовых элементов \hat{k}_j . Приставка «суб» требует расшифровки, и ниже будет уточнен ее смысл.

Воспользуемся методом динамического программирования.

Пусть перед последним шагом управления система (1.16) оказалась в состоянии X_{r-1}^0 , которое будем считать неизвестным параметром. Как выбрать оптимальное управление \hat{u}_{r-1} ? Оно должно решать задачу

$$\|X_r - \hat{q}\|_Q \rightarrow \min, \quad X_r = T^*X_{r-1}^0 + T^*\hat{B}\hat{u}_{r-1}.$$

Откажемся от решения (квазирешения) некорректной задачи

$$T^* \widehat{B} \hat{u}_{r-1} = \hat{q} - T^* X_{r-1}^0 \quad (\widehat{B} = \widehat{Q}^{-1} G')$$

с параметром X_{r-1}^0 . Обратимся к «близкой» задаче:

$$\|X_r - \hat{q}\|_Q \leq \|T^*\| \cdot \|X_{r-1}^0 + \widehat{B} \hat{u}_{r-1} - T^{*r-1} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}\|_Q \rightarrow \min. \quad (1.17)$$

Вместо целевой функции минимизируем ее верхнюю оценку. Новая задача имеет единственное решение

$$\hat{u}_{r-1}^0(X_{r-1}^0) = \widehat{N}(T^{*r-1} \widehat{Q}^{-1} \hat{p} - X_{r-1}^0), \quad \widehat{N} = (G \widehat{Q}^{-1} G')^{-1} G. \quad (1.18)$$

Формула (1.18) получается следующими стандартными техническими выкладками. Напомним решение конечномерной оптимизационной задачи: $f(x) = \|Ax - b\|_{\mathbb{R}^n} \rightarrow \min, \quad x \in \mathbb{R}^m, \quad A = A_{n \times m}, \quad \text{rank } A = m \leq n$. Преобразуем $f^2(x)$: $\langle Ax - b, Ax - b \rangle_{\mathbb{R}^n} = \langle A'Ax, x \rangle - 2\langle Ax, b \rangle + \langle b, b \rangle$. Матрица $A'A$ как матрица Грама линейно независимых столбцов A симметрична и положительно определена. Имеем положительно определенную квадратичную форму по x . Минимум единственный и определяется теоремой Ферма: $2A'Ax^0 - 2A'b = 0, \quad x^0 = (A'A)^{-1}A'b$.

Напомним, что символические (для компактности) записи с «шапками» расшифровываются по контексту: $\forall \hat{a} = (a^0, a(\cdot)) \in M_2 = M_2^n$

$$\begin{aligned} (G \widehat{Q}^{-1} G')^{-1} G \hat{a} &= (GQ^{0-1}G', GQ^{-1}(\cdot)G')^{-1} G \hat{a} = \\ &= ((GQ^{0-1}G')^{-1}Ga^0, (GQ^{-1}(\cdot)G')^{-1}Ga(\cdot)) \in M_2^m. \end{aligned}$$

Подчеркнем, что элемент \hat{u}_{r-1}^0 пока найден как функция $\hat{u}_{r-1}^0(X_{r-1}^0)$ от неизвестного начального состояния (1.16) на последнем шаге.

После подстановки (1.18) в (1.17) получаем оптимальное значение:

$$\begin{aligned} \|T^*\| \cdot \|X_{r-1}^0 + \widehat{B} \hat{u}_{r-1}^0(X_{r-1}^0) - T^{*r-1} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}\|_Q &= \\ &= \|T^*\| \cdot \|\widehat{M}X_{r-1}^0 - \widehat{M}T^{*r-1} \widehat{Q}^{-1} \hat{p}\|_Q, \quad (1.19) \\ \widehat{M} &= \widehat{E} - \widehat{B}\widehat{N}, \quad \widehat{E} = (E_n, E_n) \quad (\widehat{E}\hat{a} = \hat{a} \in M_2). \end{aligned}$$

Прямой проверкой убеждаемся, что $\widehat{M}^2 = \widehat{M}, \quad (\widehat{B}\widehat{N})^2 = \widehat{B}\widehat{N}$,

$$\langle \widehat{M}\hat{a}, \hat{a} \rangle_Q = \langle \hat{a}, \widehat{M}\hat{a} \rangle_Q, \quad \langle \widehat{B}\widehat{N}\hat{a}, \hat{a} \rangle_Q = \langle \hat{a}, \widehat{B}\widehat{N}\hat{a} \rangle_Q.$$

Следовательно, $\widehat{M}, \widehat{B}\widehat{N} : M_2 \rightarrow M_2$ являются в терминах скалярного произведения $\langle \cdot, \cdot \rangle_Q$ операторами ортогонального проектирования (ортопроекторами). Результат действия $\widehat{B}\widehat{N}$ на элемент $\hat{a} \in M_2$ — это ортогональная

проекция \hat{a} на \widehat{BM}_2^m , а \widehat{M} ортогонально проектирует на $(\widehat{BM}_2^m)^\perp \subset M_2$. Нормы \widehat{M} , \widehat{BN} как операторов равны единице. Действительно, длина проекции не превосходит длины проектируемого элемента, а на подпространстве проектирования оператор действует как единичный. Оценим сверху правую часть равенства (1.19):

$$\begin{aligned} & \|T^*\| \cdot \|X_{r-1}^0 - T^{*r-1}\widehat{Q}^{-1}\hat{p}\|_Q = \\ & = \|T^*\| \cdot \|T^*X_{r-2}^0 + T^*\widehat{B}\hat{u}_{r-2}^0 - T^{*r-1}\widehat{Q}^{-1}\hat{p}\|_Q \leq \\ & \leq \|T^*\|^2 \cdot \|X_{r-2}^0 + \widehat{B}\hat{u}_{r-2}^0 - T^{*r-2}\widehat{Q}^{-1}\hat{p}\|_Q. \end{aligned}$$

Аналогично (1.17), (1.18) оптимизируем последнюю оценку:

$$\hat{u}_{r-2}^0(X_{r-2}^0) = \widehat{N}(T^{*r-2}\widehat{Q}^{-1}\hat{p} - X_{r-2}^0).$$

Продолжая этот процесс, получаем $\hat{u}_i^0(X_i^0) = \widehat{N}(T^{*i}\widehat{Q}^{-1}\hat{p} - X_i^0)$.

Начинаем теперь двигаться в обратном направлении. Начальное состояние X_1^0 известно ($X_1^0 = 0$). Поэтому $\hat{u}_1^0 = \widehat{N}T^*\widehat{Q}^{-1}\hat{p}$ и в силу динамики (1.16) $X_2^0 = T^*\widehat{B}\widehat{N}T^*\widehat{Q}^{-1}\hat{p}$. Подставляя в $\hat{u}_2^0(X_2^0)$ значение X_2^0 , имеем представление $\hat{u}_2^0 = \widehat{N}T^*\widehat{M}T^*\widehat{Q}^{-1}\hat{p}$ и т. д. Окончательно получаем

$$X_1^0 = 0, \quad X_j^0 = T^{*j-1}\hat{s} - (T^*\widehat{M})^{j-1}\hat{s}, \quad \hat{s} = T^*\widehat{Q}^{-1}\hat{p}, \quad 2 \leq j \leq r,$$

$$\hat{u}_1^0 = \hat{k}_{r-1}^0 = \widehat{N}\hat{s}, \quad \hat{u}_j^0 = \hat{k}_{r-j}^0 = \widehat{N}(T^*\widehat{M})^{j-1}\hat{s}, \quad 2 \leq j \leq r-1.$$

Таким образом, стратегия оптимизации на каждом шаге оценок позволяет получить решение в явном виде. Операцию $T^*\hat{a}$ на базе (численного) интегрирования сопряженной системы (1.6) с неоднородностью, определяемой элементом \hat{a} , считаем относительно элементарной. Такая стратегия является приближенной (субоптимальной). Критерий оптимальности при этом равен

$$\Delta^0 = \|\hat{q} - X_r^0\|_Q = \|(T^*\widehat{M})^{r-1}\hat{s}\|_Q.$$

Если $\Delta_0 = 0$, то значения $J = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2}$ при использовании J_1 , $\hat{k}_j = \hat{k}_j^0$, определяются точно ($F_1 = 0$, $J = I_* - \psi$, $\ell = 1$).

Замечание 1. Пусть уравнения движения заданы в терминах интеграла Стильеса по непрерывной слева на $(-h, 0)$ матричной функции $\Phi(\theta)$. Элементы $\Phi(\cdot)$ имеют ограниченную вариацию на отрезке $[-h, 0]$. Тогда линей-

ная сопряженная система (1.6) примет вид

$$\dot{V}(t) = \int_{-h}^0 [d\Phi'(\theta)] V(t - \theta) + Q(t)a(t), \quad t \in [-h, 0],$$

$$V(0) = -Q^0 a^0, \quad V(s) = 0, \quad s \notin [-h, 0],$$

$\Phi(\theta) = \Phi(-h)$, $\theta \leq -h$, $\Phi(\theta) = 0$, $\theta \geq 0$. Для уравнения (1.1):

$$\Phi(\theta) = - \sum_{j=0}^N \chi_{(-\infty, -h_j]} A_j - \int_{\theta}^0 A(\tau) d\tau, \quad A(s) = 0, \quad s \notin [-h, 0],$$

где χ — характеристическая функция множества.

2. ОЦЕНИВАНИЕ С УЧЕТОМ ВОЗМУЩЕНИЙ

Перейдем к исследованию более общей ситуации, когда, помимо неопределенности в начальных данных, существенное влияние оказывают возмущения в уравнениях движения и ошибки измерений.

2.1. Уточнение модели и постановка задачи

Перейдем к постановке задачи оценивания для модели с учетом помех:

$$\dot{x}(t) = \sum_{j=0}^N A_j x(t - h_j) + \int_{-h}^0 A(\theta) x(t + \theta) d\theta + Bu(t) + D\mu(t), \quad (2.1)$$

$$x(0) = x^0, \quad x(\tau) = x_0(\tau), \quad \tau \in [-h, 0], \quad \hat{x}_0 = (x^0, x_0(\cdot)) \in M_2,$$

$$y(t) = Gx(t) + L\nu(t), \quad t \geq 0, \quad G = G_{m \times n}, \quad \text{rank } G = m < n, \quad (2.2)$$

$0 = h_0 < \dots < h_N = h$. Поскольку предыстория влияет на движение $x(t)$ интегрально, то в качестве фазового пространства примем M_2 :

$$\hat{x}_t = (x(t), x_t) = (x(t), x(t + \cdot)) \in M_2 = M_2^n = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0].$$

Можно считать значение $x_0(0)$ заданным (необязательно $x_0(0) = x^0$). Элементы матрицы $A(t)$ и управление $u(t)$ кусочно непрерывны, компоненты помех $\mu(t)$, $\nu(t)$ суммируемы с квадратом на рассматриваемом отрезке времени $[0, t_*]$. Равенство в (2.1) понимаем в смысле почти всюду на $[0, t_*]$. В силу $x(\cdot) \in H_n^1[0, t_*]$ удобно класс $x_t \in L_2^n[-h, 0]$ отождествлять с некоторым его представителем, непрерывным на $[-t, 0] \cap [-h, 0]$. Векторы $x(t)$, $x_t(0)$ ($t > 0$) равны. Можно считать $x_0(\cdot)$ и $x_t(\cdot)$ ($t > 0$) принадлежащими

пространству кусочно-непрерывных вектор-функций, в котором фиксирована метрика пространства L_2 . Матрицы A_j , B , D , G , L размерностей соответственно $n \times n$, $n \times n_1$, $n \times n_2$, $m \times n$, $m \times m_1$ постоянны. Помехи и начальные данные \hat{x}_0 точно не известны.

Фиксируем натуральное $r \geq 1$ и рассмотрим задачу определения отрезка возможных значений заданного функционала

$$J = \int_{-h}^0 p'(\tau)x(rh + \tau) d\tau + \int_0^{rh} w'(\tau)\mu(\tau) d\tau + \\ + p^{0'}x(rh) = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} + \langle w, \mu \rangle_{L_2}, \quad (2.3)$$

$rh \leq t_*$, $\hat{p} = (p^0, p(\cdot)) \in M_2$, $w(\cdot) \in L_2([0, rh], \mathbb{R}^{n_2})$. Чтобы задача была содержательной считаем выполненными априорные ограничения как геометрического, так и интегрального характера:

$$|\nu(t)| = (\nu'(t)\nu(t))^{1/2} \leq \bar{\nu}, \quad |\mu(t)| = (\mu'(t)\mu(t))^{1/2} \leq \bar{\mu}, \quad (2.4)$$

$$\langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q = x^{0'}Q^0x^0 + \int_{-h}^0 x_0'(\tau)Q(\tau)x_0(\tau) d\tau \leq \bar{\kappa}^2. \quad (2.5)$$

Матрица $Q(t)$ кусочно непрерывна, симметрична и положительно определена $\forall t \in [-h, 0]$. Аналогично предполагаем $Q^{0'} = Q^0$, $Q^0 \succ 0$, причем не обязательно $Q^0 = Q(-0)$. Кроме неравенств (2.4), (2.5) могут задаваться дополнительные интегральные ограничения

$$\|\mu\|_{L_2}^2 = \int_0^{rh} \mu'(\tau)\mu(\tau) d\tau \leq \mu^{+2}, \quad \mu^+ < \bar{\mu}(rh)^{1/2}, \quad (2.6)$$

$$\|\nu\|_{L_2}^2 = \int_0^{(r-1)h} \nu'(\tau)\nu(\tau) d\tau \leq \nu^{+2}, \quad \nu^+ < \bar{\nu}((r-1)h)^{1/2}. \quad (2.7)$$

Из контекста будет ясно, какие из ограничений (2.4)–(2.7) используются.

Предполагаем, что по мере поступления информации $y(t)$ на отрезке времени $[0, (r-1)h]$ вычисляются функционалы (см. (1.5))

$$J_i = \sum_{j=1}^{r-1} \langle \hat{k}_{ij}, \hat{y}_{jh} \rangle = \sum_{j=1}^{r-1} \left(k_{ij}^{0'} y(jh) + \int_{-h}^0 k_{ij}'(\tau) y(jh + \tau) d\tau \right). \quad (2.8)$$

Уточним постановку задачи. Необходим алгоритм определения по значениям функционалов J_i , $1 \leq i \leq \ell$, отрезка возможных значений J с учетом ограничений на неизвестные начальные данные и помехи. Если $p = 0$, $w = 0$, то, варьируя $p^0 \in \mathbb{R}^n$, получаем компоненты (проекция) положения

$x(rh)$. При $p^0 = 0$, $w = 0$ имеем проекции x_{rh} в L_2 , при $p^0 = 0$, $p = 0$ — проекции помехи $\mu(\cdot)$. Некоторые векторные весовые коэффициенты k_{ij}^0 и функции $k_{ij}(t)$ могут быть нулевыми, если измерения на соответствующем промежутке времени не проводятся или ненадежны. В частности, могут использоваться только дискретные измерения $y(jh)$ и тогда все $k_{ij}(\cdot) = 0$.

2.2. Представления функционалов

Найдем явные представления $J = J(\hat{x}_0, \mu(\cdot))$, $J_i = J_i(\hat{x}_0, \mu(\cdot), \nu(\cdot))$. Это позволит не только оценить чувствительность функционалов к вариациям начальных данных и помех, но и получить в рамках модели точные оценки возможных значений функционала J .

Определим для однородной системы (2.1) ($u = 0$, $\mu = 0$) оператор сдвига вдоль решений и сопряженный к нему оператор

$$T, T^*: M_2 \rightarrow M_2, \quad T\hat{x}_0 = \hat{x}_h(\hat{x}_0, 0), \quad \langle \hat{a}, T\hat{z} \rangle_Q \equiv \langle T^*\hat{a}, \hat{z} \rangle_Q.$$

Скалярное произведение $\langle \cdot, \cdot \rangle_Q$ определено в ограничении (2.5). Представление сопряженного оператора T^* через решение сопряженной линейной однородной системы (1.6) определяется формулой (1.7). Алгоритм вычисления элемента $T^*\hat{a}$ по существу сводится к подпрограмме численного интегрирования сопряженной системы (1.6) по убыванию времени $t \in [-h, 0]$.

Преобразуем J на решениях системы (2.1) ($u \neq 0$, $\mu \neq 0$):

$$\begin{aligned} J &= J^0 + \langle w, \mu \rangle_{L_2}, \quad J^0 = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} = \langle \hat{Q}^{-1}\hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_Q = \\ &= \langle T^*\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \hat{x}_{(r-1)h} \rangle_Q - \int_{-h}^0 V_r'(\tau) [Bu(rh + \tau) + D\mu(rh + \tau)] d\tau = \\ &= \dots = \langle T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \sum_{j=1}^r \int_{-h}^0 V_j'(\tau) [Bu(jh + \tau) + D\mu(jh + \tau)] d\tau. \end{aligned}$$

Здесь вектор-функция $V_r(\cdot)$ определяется как решение сопряженного уравнения (1.6) с начальными данными $V(0) = -p^0$ и неоднородностью $p(t)$ (вместо $Q(t)a(t)$). Последующие $V_{r-1}(\cdot), \dots, V_1(\cdot)$ задаются рекуррентно ($\hat{a} = T^{*r-i}\hat{Q}^{-1}\hat{p}$) соотношениями (1.8).

Определим непрерывную на $[0, rh]$ вектор-функцию $b(\cdot)$ «склеиванием» V_i : $b(ih + \tau) = V_i(\tau)$, $\tau \in [-h, 0]$, $1 \leq i \leq r$. Тогда справедливо

$$\begin{aligned} J &= \langle T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \int_0^{rh} b'(\tau)(Bu + D\mu) d\tau + \int_0^{rh} w'(\tau)\mu(\tau) d\tau = \\ &= \langle T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \langle B'b, u \rangle_{L_2} - \langle D'b - w, \mu \rangle_{L_2}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Функционал J явно представлен через входные величины \hat{x}_0, μ . Вычисленные элементы $T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, b(t)$ позволяют судить о чувствительности значений функционала J к вариациям начальных данных \hat{x}_0 , управления u и возмущения μ . Пусть, например, структура возмущений (матрица D) и вектор-функции $b(t), w(t)$ таковы, что значения $D'b(t) - w(t)$ пренебрежимо малы. Тогда данный функционал J естественно назвать инвариантным к возмущениям μ . Варьируя $\hat{p} \in M_2$ ($b = b(\hat{p})$) и полагая $w(t) = D'b(t)$, приходим к описанию множества таких функционалов.

Преобразуем аналогичным образом функционалы J_i в (2.8):

$$\begin{aligned} J_i &= \sum_{j=1}^{r-1} \langle \hat{k}_{ij}, \hat{y}_{jh} \rangle = \sum_{j=1}^{r-1} \langle G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_{jh} \rangle + \sum_{j=1}^{r-1} \langle L' \hat{k}_{ij}, \hat{v}_{jh} \rangle, \\ \langle G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_{jh} \rangle &= \langle \hat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_{jh} \rangle_Q = \langle T^{*j} \hat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \\ &\quad - \sum_{s=1}^j \int_{-h}^0 V'_{ijs}(\tau) [Bu(sh + \tau) + D\mu(sh + \tau)] d\tau. \end{aligned}$$

Здесь $P\hat{k} \equiv (Pk^0, Pk(\cdot))$, вектор-функция V_{ijj} определяется системой (1.6) с начальными данными $V(0) = -G'k_{ij}^0$ и неоднородностью $G'k_{ij}(t)$. Последующие $V_{ijj-1}, \dots, V_{ij1}$ задаются рекуррентно по уравнениям (1.8) (по третьему индексу), т.е. в уравнении (1.6) последовательно полагаем $\hat{a} = T^{*j-s}\hat{Q}^{-1}G'k_{ij}$, $s = j-1, \dots, 1$. Обозначим далее

$$\begin{aligned} b_i(t) &= \sum_{j=1}^{r-1} b_{ij}(t), \quad b_{ij}(t) = V_{ijs}(t - sh), \quad t \in [(s-1)h, sh], \quad 1 \leq s \leq j, \\ b_{ij}(t) &= 0, \quad t \in (jh, rh], \quad \hat{q}_i = \sum_{j=1}^{r-1} T^{*j} \hat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{ij}. \end{aligned}$$

В итоге аналогично (1.10) получаем искомые представления J_i :

$$\begin{aligned} J_i &= \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q - \int_0^{rh} b'_i(\tau) [Bu(\tau) + D\mu(\tau)] d\tau + \sum_{j=1}^{r-1} \langle L' \hat{k}_{ij}, \hat{v}_{jh} \rangle = \\ &= \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q - \langle B'b_i, u \rangle_{L_2} - \langle D'b_i, \mu \rangle_{L_2} + \langle \Lambda_i, \hat{\nu} \rangle, \quad (2.10) \\ \Lambda_i &= (L' \hat{k}_{i1}, \dots, L' \hat{k}_{i(r-1)}), \quad \hat{\nu} = (\hat{\nu}_h, \dots, \hat{\nu}_{(r-1)h}). \end{aligned}$$

Конкретный вид того или иного скалярного произведения ясен из контекста. Выбором весовых элементов \hat{k}_{ij} можно влиять на чувствительность функционалов J_i к вариациям входных данных \hat{x}_0, u, μ, ν .

2.3. Интервальные оценки функционала

Общая формулировка алгоритма оценивания. Вернемся теперь к рассмотрению исходной задачи. В гильбертовом пространстве

$$H = M_2^n \times L_2^{n_2}[0, rh] \times M_2^{m_1 r-1}, \quad z = \{\hat{x}_0, \mu(\cdot), \hat{\nu}\} \in H,$$

со скалярным произведением $\langle \cdot, \cdot \rangle_H = \langle \cdot, \cdot \rangle_Q + \langle \cdot, \cdot \rangle_{L_2} + \langle \cdot, \cdot \rangle$ функционалы J, J_i в обозначениях $\psi = \langle B'b, u \rangle_{L_2}$, $\psi_i = \langle B'b_i, u \rangle_{L_2}$ имеют представление

$$J = \langle g, z \rangle_H - \psi, \quad J_i = \langle g_i, z \rangle_H - \psi_i, \quad (2.11)$$

где $g = \{\hat{q}, w - D'b, 0\}$, $\hat{q} = T^{*r} \hat{Q}^{-1} \hat{p} \in M_2$, $g_i = \{\hat{q}_i, -D'b_i, \Lambda_i\} \in H$. Поскольку $u(t)$ известна на $[0, rh]$, рассмотрим функционалы

$$I = J + \psi = \langle g, z \rangle_H, \quad I_i = J_i + \psi_i = \langle g_i, z \rangle_H, \quad 1 \leq i \leq \ell. \quad (2.12)$$

Теперь задача формулируется следующим образом: построить алгоритм определения отрезка возможных значений функционала I по реализовавшимся значениям $I_i = \alpha_i$, $1 \leq i \leq \ell$. Алгоритм должен быть работоспособным при любой допустимой реализации измерений $y(t)$, $t \in [0, (r-1)h]$, с учетом априорных ограничений на начальные данные и помехи. Считаем элементы g, g_1, \dots, g_ℓ линейно-независимыми (достаточно независимости Λ_i и $g \neq 0$). В случае линейной зависимости g_i вычисление значений некоторых функционалов J_i по $y(\cdot)$ излишне. Если g зависит от g_1, \dots, g_ℓ , то значения J вычисляются однозначно по совокупности J_i без каких-либо ограничений на входные данные \hat{x}_0, μ, ν .

Пусть реализовались значения функционалов $I_i = \alpha_i$, $1 \leq i \leq \ell$. Тогда имеет место (см. § 2) точное неравенство

$$|I - I_*| \leq F_1 \cdot F_2, \quad (2.13)$$

где приняты обозначения

$$I_* = -\gamma_0^{-1} \det \begin{pmatrix} 0 & \alpha' \\ \sigma & \Gamma_0 \end{pmatrix}, \quad F_1^2 = \gamma_0^{-1} \det \Gamma\{g, g_1, \dots, g_\ell\},$$

$$\gamma_0 = \det \Gamma_0 = \det \Gamma\{g_1, \dots, g_\ell\}, \quad F_2^2 = \bar{\varphi}^2 + \gamma_0^{-1} \det \begin{pmatrix} 0 & \alpha' \\ \alpha & \Gamma_0 \end{pmatrix},$$

$\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_\ell)'$, $\sigma = (\langle g, g_1 \rangle_H, \dots, \langle g, g_\ell \rangle_H)'$. Неопределенность модели оценивается по априорным ограничениям:

$$\langle z, z \rangle_H = \langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q + \langle \mu, \mu \rangle_{L_2} + \langle \hat{\nu}, \hat{\nu} \rangle \leq \bar{\varphi}^2 = \bar{\kappa}^2 + \bar{\mu}^2 rh + \bar{\nu}^2 (r-1)(h+1).$$

При наличии интегральных ограничений (2.6), (2.7), дополняющих ограничения (2.4), (2.5), $\bar{\varphi}^2 = \bar{x}^2 + \mu^{+2} + \nu^{+2} + \bar{\nu}^2(r-1)$. Для использования неравенства (2.13) достаточно априорной общей оценки $\langle z, z \rangle_H \leq \bar{\varphi}^2$.

Вычисление определителей для каждой реализации α_j нерационально, поэтому поясним геометрический смысл оценки и представим схему вычислений. Обозначим $H_1 = \{z \in H \mid \langle g_i, z \rangle_H = 0, 1 \leq i \leq \ell\}$,

$$A_\alpha = \{z \in H \mid \langle z, z \rangle_H \leq \bar{\varphi}^2, \langle g_i, z \rangle_H = \alpha_i, 1 \leq i \leq \ell\}$$

для любого возможного набора значений $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_\ell)'$. Тогда элементы $z \in A_\alpha$ единственным образом представимы в виде $z = z_* + v$, где $v \in H_1$, а элемент $z_* \in A_\alpha$ имеет минимальную норму, ортогонален H_1 и является чебышевским центром A_α . Множество A_α является сечением эллипсоида неопределенности $\langle z, z \rangle_H \leq \bar{\varphi}^2$ плоскостью $\{z \mid \langle g_i, z \rangle_H = \alpha_i, 1 \leq i \leq \ell\}$. При этом

$$I_* = \langle g, z_* \rangle_H, \quad F_2^2 = \bar{\varphi}^2 - \langle z_*, z_* \rangle_H.$$

Число I_* и элемент z_* оптимальны в смысле

$$\max_{z \in A_\alpha} |\langle g, z \rangle - \langle g, z_* \rangle| = \min_{z_0 \in A_\alpha} \max_{z \in A_\alpha} |\langle g, z \rangle - \langle g, z_0 \rangle|.$$

Поскольку $z_* \in H_1^\perp$, то $z_* = c_1 g_1 + \dots + c_\ell g_\ell \in A_\alpha$, где коэффициенты $c = (c_1, \dots, c_\ell)$ определяются линейной системой $\Gamma\{g_1, \dots, g_\ell\}c = \alpha$. Чтобы избежать её систематического решения, определим биортогональную систему $z_j = \beta_{j1} g_1 + \dots + \beta_{j\ell} g_\ell$, $\langle z_j, g_i \rangle_H = \delta_{ij}$. Тогда $\forall \alpha$

$$z_* = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_j z_j, \quad I_* = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_j \xi_j, \quad \xi_j = \langle g, z_j \rangle_H, \quad (2.14)$$

$$F_2^2 = \bar{\varphi}^2 - \sum_{i,j=1}^{\ell} \alpha_i \alpha_j \xi_{ij}, \quad \xi_{ij} = \langle z_i, z_j \rangle_H. \quad (2.15)$$

Для эффективного использования оценки (2.13) осталось найти удобное представление величины F_1 . По свойству определителей Грама

$$\det \Gamma\{g, g_1, \dots, g_\ell\} = \langle \tilde{g}, \tilde{g} \rangle_H \det \Gamma_0, \quad g = \tilde{g} + g^\perp, \quad \tilde{g} \in H_1, \quad g^\perp \in H_1^\perp.$$

Следовательно, значение F_1 имеет смысл расстояния в H от g до линейной оболочки $\mathcal{L}\{g_1, \dots, g_\ell\} = \mathcal{L}\{z_1, \dots, z_\ell\}$. Вычислим F_1^2 :

$$\begin{aligned} F_1^2 &= \min_{\gamma_i} \left\| g - \sum_{i=1}^{\ell} \gamma_i z_i \right\|_H^2 \Rightarrow \sum_{i=1}^{\ell} \gamma_i \langle z_i, z_j \rangle = \langle g, z_j \rangle_H \Rightarrow \\ &\Rightarrow \gamma_i = \langle g, g_i \rangle_H \Rightarrow F_1^2 = \langle g, g \rangle_H - \sum_{i=1}^{\ell} \langle g, g_i \rangle_H \langle g, z_i \rangle_H. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Сформулируем предварительную конструкцию алгоритма:

- 1) вычислим, интегрируя неоднородную сопряженную систему (1.6) с соответствующими \hat{a} , элементы $\hat{q}, \hat{q}_i \in M_2$, вектор-функции $b(t), b_i(t)$ в представлениях $J = J(z), J_i = J_i(z)$ и интегралы ψ, ψ_i ;
- 2) составим элементы $g = \{\hat{q}, w - D'b, 0\}$, $g_i = \{\hat{q}_i, -D'b_i, \lambda_i\} \in H$ и определим биортогональную систему $z_j \in H$;
- 3) вычислим $\xi_i = \langle g, z_i \rangle_H$, $\xi_{ij} = \langle z_i, z_j \rangle_H$ и F_1^2 по формуле (2.16).

После указанных предварительных вычислений необходимо «запомнить» лишь элементы z_j и числа $\psi, \psi_i, F_1, \xi_j, \xi_{ij}$. Работа алгоритма оценивания функционала J сводится к следующему. По значениям функционалов J_i вычисляем $\alpha_i = J_i + \psi_i$, величину F_2^2 из (2.15) и полагаем

$$z_* = \alpha_1 z_1 + \dots + \alpha_\ell z_\ell, \quad J_* = \alpha_1 \xi_1 + \dots + \alpha_\ell \xi_\ell - \psi.$$

Точная оценка возможных значений функционала J даётся неравенством $|J - J_*| \leq F_1 \cdot F_2$. При этом не исключается точное определение $J = J_*$:

$$F_1 = 0 \Leftrightarrow g \in \mathcal{L}\{g_1, \dots, g_\ell\}, \quad F_2 = 0 \Leftrightarrow A_\alpha = \{z_*\}.$$

Замечание 1. Алгоритм в принципе не меняется, если допустимы измерения $y(t)$ и на отрезках времени $[-h, 0], [(r-1)h, (r+s)h]$. На языке δ -функций ($p(t) = \tilde{p}(t) + p_1^0 \delta(t - t_1) + \dots + p_s^0 \delta(t - t_s)$) рассматривается случай, когда в оцениваемый функционал J кроме $p_i^{0'} x(rh)$ входят слагаемые $p_i^{0'} x(rh + t_i)$, $t_i \in (-h, 0)$. Аналогичным образом выбираем значения $k_{ij}(t)$ при использовании отличных от $y(ih)$ дискретных измерений. Это приводит к интегрированию сопряженной системы с δ -функциями в правой части, т.е. к скачкам вектор-функции $V(t)$.

Упрощения вычислительного алгоритма. Изложим некоторые модификации алгоритма с целью сокращения объема вычислений. Но при этом, естественно, оценки становятся более грубыми.

Если по постановке задачи нас не интересует оптимальный элемент z_* и оценка $|J - J_*| \leq F_1 \bar{\varphi}$ удовлетворительна ($F_1 \bar{\varphi}$ достаточно мало), то приходим к упрощениям: нет необходимости определять элементы $z_j \in H$ и набор ξ_{ij} . Числа $\xi_i = \langle g, z_i \rangle_H$ находятся из линейной системы

$$(\xi_1, \dots, \xi_\ell) \Gamma \{g_1, \dots, g_\ell\} = (\langle g, g_1 \rangle_H, \dots, \langle g, g_\ell \rangle_H).$$

По реализовавшимся значениям функционалов J_i вычисляем

$$\alpha_j = J_j + \psi_j, \quad I_* = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_j \xi_j, \quad J_* = I_* - \psi,$$

$$F_1^2 = \langle g, g \rangle_H - \sum_{i=1}^{\ell} \xi_i \langle g, g_i \rangle_H, \quad |J - J_*| \leq F_1 \bar{\varphi}.$$

Значение множителя F_1 определяется предварительно и используется для любой возможной реализации значений функционалов J_i , $1 \leq i \leq \ell$.

При не слишком больших ℓ можно по g , g_i (не определяя z_j) найти из определения F_2 в неравенстве (2.13) явное представление

$$F_2^2 = \bar{\varphi}^2 - \sum_{i,j=1}^{\ell} \alpha_i \alpha_j \xi_{ij}.$$

Применяя его для каждого α , получаем уточнение оценки $|J - J_*| \leq F_1 \cdot F_2$. В поиске элемента $z_* \in H$ по-прежнему нет необходимости.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда уровень помех существенный, но второстепенный по сравнению с неопределенностью задания начальных данных. В этом случае целесообразно проводить реализацию алгоритма не в расширенном фазовом пространстве H элементов $\{\hat{x}_0, \mu(\cdot), \hat{\nu}\}$, а в исходном пространстве M_2 ($\hat{x}_0 \in M_2 = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0]$). Вычисленные элементы $\hat{q} = T^{*r} \hat{Q}^{-1} \hat{p} \in M_2$, $b(t)$ и ограничения (2.4), (2.5) ((2.6), (2.7)) позволяют представить функционал I в виде (см. (2.9)):

$$I = J + \psi = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q + \langle w - D'b, \mu \rangle_{L_2} = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q + \sigma,$$

$$|\sigma| \leq \bar{\sigma}, \quad \bar{\sigma} = \bar{\mu}(rh)^{1/2} \|w - D'b\|_{L_2} \quad (\bar{\sigma} = \mu^+ \|w - D'b\|_{L_2}).$$

Аналогичным образом (см. (2.10)):

$$I_i = J_i + \psi_i = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q + \sigma_i, \quad |\sigma_i| \leq \bar{\sigma}_i, \quad 1 \leq i \leq \ell.$$

Предполагаем величины $\bar{\sigma}$, $\bar{\sigma}_i$ относительно малыми. Рассмотрим вспомогательную задачу оценки возможных значений функционала $\langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q$ в пространстве M_2 по значениям $\langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q$, известным с точностью до $\bar{\sigma}_i$. Ограничения на начальные данные заданы: $\langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q \leq \bar{\kappa}^2$. Вместо точных значений $\beta_i = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q$ необходимо использовать известные числа $\alpha_i = J_i + \psi_i = \beta_i + \sigma_i$ и оценку погрешности $|\sigma_i| \leq \bar{\sigma}_i$. При этом пункты 2), 3) алгоритма реализуются для «укороченных» $z = \hat{x}_0$, $g = \hat{q}$, $g_i = \hat{q}_i$, $1 \leq i \leq \ell$, в пространстве M_2 , а не в H : $\beta_j = \alpha_j - \sigma_j$,

$$|\langle g, z \rangle - \langle g, z_* \rangle| \leq F_1 \cdot (\bar{\kappa}^2 - \langle z_*, z_* \rangle)^{1/2},$$

$$\langle g, z \rangle = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q, \quad \langle g, z_* \rangle = \langle \hat{q}, \hat{x}_* \rangle_Q = \sum_{j=1}^{\ell} \beta_j \xi_j,$$

$$z_j : \langle \hat{q}_i, z_j \rangle_Q = \delta_{ij}, \quad \xi_j = \langle \hat{q}, z_j \rangle_Q, \quad \xi_{ij} = \langle \hat{q}_i, z_j \rangle_Q,$$

$$J = \sigma - \psi + \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q \leq \sigma - \psi + \langle g, z_* \rangle + F_1 \cdot (\dots)^{1/2}.$$

Вместо точно не определенных

$$z_* = \sum_{j=1}^{\ell} (\alpha_j - \sigma_j) z_j, \quad J_* = \sum_{j=1}^{\ell} (\alpha_j - \sigma_j) \xi_j + \sigma - \psi$$

целесообразно использовать элемент $\tilde{z}_* = z_* \in M_2$ и величину $\tilde{J}_* = J_*$ при значениях $\sigma = \sigma_j = 0$, $1 \leq j \leq \ell$.

Вычислив по реализовавшимся J_i величины $\alpha_j = J_j + \psi_j$, получаем

$$J \leq \tilde{J}_* + \bar{\sigma} + \max_{|\sigma_j| \leq \bar{\sigma}_j} \left[-\sum_{j=1}^{\ell} \sigma_j \xi_j + F_1 \cdot \left(\bar{\kappa}^2 - \sum_{i,j=1}^{\ell} (\alpha_i - \sigma_i)(\alpha_j - \sigma_j) \xi_{ij} \right)^{1/2} \right],$$

или (еще более грубо)

$$J \leq \tilde{J}_* + \bar{\sigma} + \sum_{j=1}^{\ell} |\xi_j| \bar{\sigma}_j + F_1 \cdot \left(\bar{\kappa}^2 - \min_{|\sigma_j| \leq \bar{\sigma}_j} \sum_{i,j=1}^{\ell} (\alpha_i - \sigma_i)(\alpha_j - \sigma_j) \xi_{ij} \right)^{1/2}.$$

Для определения минимума квадратичной функции на параллелепипеде можно применять известные численные методы [14]. Аналогично выписывается и нижняя оценка J . Можно провести дальнейшие упрощения, не вычисляя $z_j \in M_2$. В ситуации, когда, например, только погрешности измерений относительно малы, следует по изложенной схеме использовать элементы $g = \{\hat{q}, w - D'b\}$, $g_i = \{\hat{q}_i, -D'b_i\} \in M_2 \times L_2$.

Вероятностная постановка задачи. Рассмотрим модель движения и измерений (2.1), (2.2) и функционалы (2.3), (2.8). Вместо детерминированных ограничений (2.4)–(2.7) будем предполагать, что x^0 является случайным вектором, а $x_0(\tau)$, $\mu(t)$, $\nu(t)$ — векторными случайными процессами, для которых имеют смысл приводимые ниже выкладки. При этом функционалы J , J_i — случайные величины.

Пусть реализовались значения $J_i = \gamma_i$, $1 \leq i \leq \ell$. Изложенная техника позволяет по выборке γ_i получить среднеквадратичную оценку

$$E[J - f_1(\gamma_1, \dots, \gamma_\ell)]^2 \leq f_2(\gamma_1, \dots, \gamma_\ell), \quad (2.17)$$

где E — символ математического ожидания. Если f_2 достаточно мало, то имеем возможность идентифицировать в терминах среднеквадратической метрики случайную величину J . Для получения неравенств вида (2.17) достаточно совместной статистической информации:

$$\begin{aligned} E\langle z, z \rangle_H = E \Big\{ & x'_0 Q^0 x_0 + \int_{-h}^0 x'_0(\tau) Q(\tau) x_0(\tau) d\tau + \int_0^{rh} \mu'(\tau) \mu(\tau) d\tau + \\ & + \sum_{j=1}^{r-1} \nu'(jh) \nu(jh) + \int_0^{(r-1)h} \nu'(\tau) \nu(\tau) d\tau \Big\} \leq \bar{\varphi}^2. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Обратимся к оценке (2.13). Если формально считать реализовавшийся элемент $z = \{\hat{x}_0, \mu(\cdot), \hat{\nu}\} \in A_\alpha$ известным, то она уточняется:

$$|I - I_*| \leq F_1 \cdot F_2^0, \quad (2.19)$$

$$F_2^{02} = \gamma_0^{-1} \det \begin{pmatrix} \langle z, z \rangle_H & \alpha' \\ \alpha & \Gamma_0 \end{pmatrix} = \langle z, z \rangle_H + \gamma_0^{-1} \det \begin{pmatrix} 0 & \alpha' \\ \alpha & \Gamma_0 \end{pmatrix}.$$

Поскольку элемент z по постановке задачи неизвестен, то с учетом неравенства $\langle z, z \rangle_H \leq \bar{\varphi}^2$ вместо F_2^0 использовалась величина $F_2 = \max F_2^0$, $z \in A_\alpha$. Геометрический смысл F_2^0 аналогичен F_1 — это расстояние от z до линейной оболочки $\mathcal{L}\{g_1, \dots, g_\ell\}$ в H . Поскольку из (2.18) следует $EF_2^{02} \leq F_2^2$ ($\alpha_j = \gamma_j + \psi_j$ фиксированы), то из (2.19) получаем среднеквадратичную оценку случайной величины J вида (2.17):

$$E(J - J_*)^2 \leq F_1^2 \cdot F_2^2, \quad f_1 = J_* = I_* - \psi, \quad f_2 = F_1^2 \cdot F_2^2.$$

Вычислительный алгоритм оценивания остается практически без изменений. Можно внести упрощения, как в предыдущем пункте.

Иная схема построения сопряженной задачи. Для преобразований функционалов J , J_i применялся сопряженный оператор T^* к оператору сдвига T для однородного уравнения движения (2.1) ($u = 0$, $\mu = 0$). Можно воспользоваться иным подходом, предусматривающим использование и уравнения измерений. Фиксируем решения сопряженного уравнения (уточнение после формулы (2.20)) и весовые элементы обработки измерений:

$$V_i(\cdot) \in H_n^1[-h, 0], \quad \hat{k}_j \in M_2^m, \quad 1 \leq i \leq r, \quad 1 \leq j \leq r-1.$$

Тогда для функционала (2.3) при связях (2.1), (2.2) интегрированием по частям получаем представление (чтобы упростить обозначения индекс M_2^m в скалярном произведении $\langle \cdot, \cdot \rangle$ опускаем):

$$\begin{aligned} J = & \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} + \langle w, \mu \rangle_{L_2} = \langle \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_Q + \\ & + \sum_{i=1}^r \int_{-h}^0 V_i'(\tau) \left[\dot{x}(ih + \tau) - \sum_{j=0}^N A_j x(ih + \tau - h_j) - \right. \\ & - \int_{-h}^0 A(\theta) x(ih + \tau + \theta) d\theta - Bu(ih + \tau) - D\mu(ih + \tau) \left. \right] d\tau + \\ & + \int_0^{rh} w'(\tau) \mu(\tau) d\tau + \sum_{i=1}^{r-1} \langle \hat{k}_i, \hat{y}_{ih} - G\hat{x}_{ih} - L\hat{\nu}_{ih} \rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle T_r^* \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_{(r-1)h} \rangle_Q - \langle \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{r-1}, \hat{x}_{(r-1)h} \rangle_Q - \\
&\quad - \int_{-h}^0 V_r'(\tau) [Bu(rh + \tau) + D\mu(rh + \tau)] d\tau + \langle \hat{k}_{r-1}, \hat{y}_{(r-1)h} \rangle - \\
&\quad - \langle \hat{k}_{r-1}, L\hat{v}_{(r-1)h} \rangle + \sum_{i=1}^{r-1} \int_{-h}^0 V_i'(\tau) [\dot{x}(ih + \tau) - \dots] d\tau + \\
&\quad + \sum_{i=1}^{r-2} \langle \hat{k}_i, \hat{y}_{ih} - G\hat{x}_{ih} - L\hat{v}_{ih} \rangle + \langle w, \mu \rangle_{L_2} = \dots = \\
&= \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \langle B'b, u \rangle_{L_2} + \langle w - D'b, \mu \rangle_{L_2} + \langle \widehat{K}, \hat{y} \rangle - \langle \Lambda, \hat{v} \rangle. \quad (2.20)
\end{aligned}$$

Здесь $b(jh + \tau) = V_j(\tau)$, $\tau \in [-h, 0]$, $1 \leq j \leq r$, вектор-функция $V_r(\cdot)$ — решение сопряженного уравнения при $i = r$ и $\hat{a} = \widehat{Q}^{-1} \hat{p}$, $V_s(\cdot)$ — решение уравнения (1.6) при $i = s$ ($1 \leq s \leq r-1$) и

$$\begin{aligned}
\hat{a} = \hat{a}_s \equiv T_{s+1}^* (\dots (T_{r-1}^* (\widehat{Q}^{-1} \hat{p} - \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{r-1}) - \\
- \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{r-2}) \dots) - \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_s. \quad (2.21)
\end{aligned}$$

Через T_i^* обозначен оператор T^* для преобразований на отрезке времени $[(i-1)h, ih]$. В данном случае $T_i^* = T^*$, $1 \leq i \leq r$. Если же матрицы A_j , A зависят от $t \in [0, rh]$, то операторы T_i^* строятся на $[(i-1)h, ih]$ совершенно аналогично T^* . Дальнейшие уточнения: $\hat{q} = \hat{a}_0$ ($\hat{k}_0 = 0$),

$$\langle \Lambda, \hat{v} \rangle = \sum_{i=1}^{r-1} \langle L' \hat{k}_i, \hat{v}_{ih} \rangle, \quad \langle \widehat{K}, \hat{y} \rangle = \sum_{i=1}^{r-1} \langle \hat{k}_i, \hat{y}_{ih} \rangle.$$

Задача состоит в выборе элементов $\hat{k}_j \in M_2^m$, определяющих интегральную операцию наблюдения в формуле (2.8). Поэтому естественно назвать совокупность уравнений (1.6) после подстановки вместо \hat{a} полученных $\hat{a}_i = T_{i+1}^* (\dots) - \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_i$ сопряжённой системой управления. Более того, ориентируясь на рекуррентную формулу (2.21) ($T_i^* = T^*$), определим линейную дискретную систему управления в пространстве M_2 :

$$X_{i+1} = T^* X_i - \widehat{Q} G' \hat{u}_i, \quad X_1 = \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \quad \hat{u}_i = \hat{k}_{r-i}, \quad 1 \leq i \leq r-1.$$

Одна из возможных стратегий оптимизации — выбором \hat{u}_i последовательно на каждом шаге минимизировать норму X_{i+1} :

$$\begin{aligned}
\|X_{i+1}\| &= \|T^* X_i - \widehat{Q} G' \hat{u}_i\|_Q \rightarrow \min \Rightarrow \\
&\Rightarrow \hat{u}_i = \widehat{N} T^* X_i, \quad \widehat{N} = (G \widehat{Q}^{-1} G')^{-1} G, \quad X_1 = \widehat{Q}^{-1} \hat{p}.
\end{aligned}$$

Если решить задачу выбора \hat{K} из условия $X_r = \hat{q} = 0$, то в отсутствие возмущений ($\mu = 0, \nu = 0$) получим представление

$$J = \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} = \langle \hat{K}, \hat{y} \rangle - U, \quad U = \langle Bb', u \rangle_{L_2}.$$

Последнее означает, что искомые значения J точно определяются по измерениям $y(t)$ с помощью интегральной операции $\langle \hat{K}, \hat{y} \rangle$ независимо от ограничений на начальные данные \hat{x}_0 . Подобные утверждения в линейной теории управления и наблюдения называют принципами двойственности.

В общем случае ($\mu \neq 0, \nu \neq 0$) можно использовать приближенную формулу $J \approx \langle \hat{K}, \hat{y} \rangle - U$. Ее погрешность записывается в форме

$$R = \langle \hat{q}, \hat{x}_0 \rangle_Q + \langle w - D'b, \mu \rangle_{L_2} - \langle \Lambda, \hat{\nu} \rangle$$

и оценивается с учётом априорных ограничений (2.4)–(2.7):

$$|R| \leq \bar{R} = c_1 \bar{\kappa} + c_2 \mu^+ + c_3 (\nu^{+2} + \bar{\nu}^2 (r-1))^{1/2}, \\ c_1 = \|\hat{q}\|_Q, \quad c_2 = \|D'b - w\|_{L_2}, \quad c_3 = \langle \Lambda, \Lambda \rangle^{1/2}.$$

Сопряженная задача управления: $\bar{R}(\hat{K}) \rightarrow \min$. В зависимости от соизмеримости априорных оценок для начальных данных и помех целесообразно решать и оптимизационные задачи $c_i(\hat{K}) \rightarrow \min$.

Фиксируем теперь несколько $\hat{K}_i = \{\hat{k}_{ij}\}$ ($1 \leq i \leq \ell, 1 \leq j \leq r-1$). Тогда без учета зависимости множества возможных значений погрешностей R_i от реализовавшихся значений J_j имеем оценку

$$J \in \cap_{i=1}^{\ell} [J_i - U_i - \bar{R}_i, J_i - U_i + \bar{R}_i] \neq \emptyset, \quad J_j = \langle \hat{K}_j, \hat{y} \rangle.$$

Она в общем случае будет точной лишь при реализации $J_i = 0$ и линейной независимости проекций $\{\hat{q}_i, -D'b_i, \Lambda_i\}$ на H_1 . Далее,

$$J = \langle \hat{K}_i, \hat{y} \rangle - U_i + R_i \Rightarrow J_i - J_j = R_j - R_i + U_i - U_j,$$

т. е. разности $J_i - J_j$ имеют явное представление $\Phi_{ij}(\hat{x}_0, \mu, \hat{\nu})$ после подсчета элементов b_i, \hat{q}_i , соответствующих \hat{K}_i . В силу линейности операции $\langle \hat{K}, \hat{y} \rangle$ по \hat{K} среди Φ_{ij} не более ℓ линейно независимых. По значениям $J_i - J_j, i < j$, можно уточнять неопределённость начальных данных и помех или строить уточнение отрезка значений функционала J .

2.4. Локально оптимальные операции наблюдения

Весовые коэффициенты \hat{K}_i в интегральных операциях обработки измерений (2.8) считались заданными. Если имеется возможность их выбора, то

естественно попытаться подобрать \hat{K}_i , $1 \leq i \leq \ell$, из условия наименьшей длины отрезка оценивания J . Но значения J_j (α_j) заранее не известны и в процессе эксплуатации алгоритма могут быть произвольными допустимыми. Поэтому применение оценки (2.13) приводит к следующей минимаксной задаче:

$$\min_{\hat{K}_i} \max_{\alpha} (F_1 F_2) = \min_{\hat{K}_i} (F_1 \max_{\alpha} F_2) = \bar{\varphi} \min_{\hat{K}_i} F_1.$$

С учетом геометрического смысла F_1 получаем задачу минимизации расстояния в пространстве H от элемента g до линейной оболочки $\mathcal{L}\{g_1, \dots, g_\ell\}$. Элементом \hat{K}_i однозначно поставлены в соответствие элементы g_i (см. (2.8), (2.10), (2.11)). Этот линейный ограниченный оператор обозначим через

$$S: N_2 \rightarrow H, \quad N_2 = \{\hat{K} = (\hat{k}_1, \dots, \hat{k}_{r-1}) \mid \hat{k}_i \in M_2^m\}.$$

Тогда справедливо

$$\min_{\hat{K}_i} F_1 = \min_{\hat{K}_i} \min_{\gamma_j} \|g - \sum_{i=1}^{\ell} \gamma_i g_i\|_H = \min_{\hat{K} \in N_2} \|g - S\hat{K}\|_H. \quad (2.22)$$

Следовательно, для минимизации величины $F_1 \bar{\varphi}$, которую будем называть погрешностью гарантированного оценивания функционала, достаточно положить в (2.8) $\ell = 1$ и выбрать $\hat{K} = \hat{K}_{opt}$ как квазирешение [34, 35, 75] (в смысле (2.22)) операторного уравнения $S\hat{K} = g$. Если, например, $\text{rank } L = m$, то в силу соотношений

$$S\hat{K}_i = g_i = \{\cdot, \cdot, \Lambda_i\}, \quad \Lambda_i = \{L' \hat{k}_{i1}, \dots, L' \hat{k}_{i, r-1}\}$$

оператор S нормально разрешим ($SN_2 = \overline{SN_2}$ в H) и квазирешение \hat{K}_{opt} существует и единственно. При этом задача (2.22) корректна. В том числе и при ограничении $\langle \hat{K}, \hat{K} \rangle \leq \gamma$. Без ограничения общности считаем $\gamma = +\infty$, т. к. умножение \hat{K}_i на константы не меняет ни одно из чисел J_* , F_1 , F_2 в оценке $|J - J_*| \leq F_1 \cdot F_2$. Важны только «проекции $y(\cdot)$ на направления».

Замечание 2. В качестве \hat{K}_i можно выбирать произвольные элементы какой-либо полной системы в гильбертовом пространстве N_2 . Поэтому погрешность $F_1 \bar{\varphi}$ оценки J с использованием только одного функционала J_1 с оптимальным $\hat{K}_1 = \hat{K}_{opt}$ невозможно уменьшить ни увеличением ℓ , ни при любом другом способе обработки измерений $y: [0, (r-1)h] \rightarrow \mathbb{R}^m$. Но это вовсе не означает, что нецелесообразно использовать J_2, \dots, J_ℓ . Конкретная реализация J_j может оказаться такой, что $F_2 = 0$ в оценке (2.13) ($F_2^0 = 0$ в неравенстве (2.19)). Анализ геометрического смысла величины F_2^0 в (2.19) приводит к выводу: функционалы J_2, \dots, J_ℓ целесообразно выбрать такими, чтобы наиболее вероятные реализации z были близки к $\mathcal{L}\{g_1, \dots, g_\ell\}$. Это не уменьшит гарантированную, но уменьшит «среднюю» ошибку оценивания при многократном использовании алгоритма.

Ввиду вычислительных трудностей в построении квазирешения \hat{K}_{opt} для достаточно большого r , перейдем к поиску локально оптимальных весовых элементов \hat{k}_j на каждом из отрезков времени $[(j-1)h, jh]$. Остановимся на невырожденном случае: $\text{rank } G = m$ и (или) $\text{rank } L = m$.

Одношаговая оптимизация. Предположим, что $r = 1$ и информация $y(t) = Gx(t) + Lv(t)$ известна на $[-h, 0]$. Интегральная операция наблюдения и функционал J примут вид (индексы M_2^s опускаем):

$$\begin{aligned} J_1 &= k^{0'} y(0) + \int_{-h}^0 k'(\tau) y(\tau) d\tau = \langle \hat{k}, \hat{y}_0 \rangle = \langle \hat{Q}^{-1} G' \hat{k}, \hat{x}_0 \rangle_Q + \langle L' \hat{k}, \hat{\nu}_0 \rangle, \\ J &= \langle \hat{p}, \hat{x}_h \rangle + \langle w, \mu \rangle_{L_2} = \langle T^* \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \\ &\quad - \int_{-h}^0 V_1(\tau) [Bu(h+\tau) + D\mu(h+\tau)] d\tau + \langle w, \mu \rangle_{L_2}. \end{aligned}$$

Здесь обозначаем $L_2 = L_2^{n_2}[0, h]$, $\hat{\nu}_0 = (\nu(0), \nu(\cdot)) \in M_2^{m_1}$,

$$G' \hat{k} = (G' k^0, G' k(\cdot)), \quad \hat{Q}^{-1} \hat{p} = (Q^{0-1} p^0, Q^{-1}(\cdot) p(\cdot)).$$

В этой задаче в качестве H примем «укороченное» расширенное фазовое пространство $M_2^n \times M_2^{m_1}$, $\langle \cdot, \cdot \rangle_H = \langle \cdot, \cdot \rangle_Q + \langle \cdot, \cdot \rangle_{M_2^{m_1}}$. Тогда

$$\begin{aligned} J_1 &= \langle g_1, z \rangle_H, \quad J = \langle g, z \rangle_H - \eta, \quad z = \{\hat{x}_0, \hat{\nu}_0\} \in H, \\ \eta &= \eta(\hat{p}, w, u, \mu), \quad g_1 = \{\hat{Q}^{-1} G' \hat{k}, L' \hat{k}\}, \quad g = \{T^* \hat{Q}^{-1} \hat{p}, 0\}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

По реализациям функционала $J_1 = \langle g_1, z \rangle_H$ можно уточнять отрезок возможных значений функционала $I = \langle g, z \rangle_H$, пользуясь оценкой вида (2.13). Чтобы максимальная (по $\alpha_1 = J_1$) длина этого отрезка оказалась минимальной (по \hat{k}), необходимо решить задачу (2.22):

$$\begin{aligned} \|g - g_1\|_H^2 &\rightarrow \min_{\hat{k}} \Rightarrow \hat{k}_{opt} = (G \hat{Q}^{-1} G' + L L')^{-1} G T^* \hat{Q}^{-1} \hat{p} = \\ &= ([G Q^{0-1} G' + L L']^{-1} G q^0, [G Q^{-1}(\cdot) G' + L L']^{-1} G q(\cdot)), \end{aligned} \quad (2.24)$$

$\hat{q} = (q^0, q(\cdot)) = T^* \hat{Q}^{-1} \hat{p} \in M_2$. Воспользуемся этим результатом для построения локально оптимальных операций наблюдения в задаче с произвольным $r > 1$. Выделим отрезок $[(j-1)h, jh]$, $j \in \{1, \dots, r-1\}$, и воспользуемся промежуточным представлением функционала J :

$$J = \langle T^{*r-j} \hat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_{jh} \rangle_Q - \eta = J^{(j)} - \eta, \quad \eta = \eta(\hat{p}, w, u, \mu).$$

Отрезку $[(j-1)h, jh]$ в операции J_1 вида (2.8) соответствует слагаемое

$$J_1^{(j)} = \langle \hat{k}_{1j}, \hat{y}_{jh} \rangle = \langle \hat{Q}^{-1} G \hat{k}_{1j}, \hat{x}_{jh} \rangle_Q + \langle L' \hat{k}_{1j}, \hat{v}_{jh} \rangle.$$

Если не привлекать никакой информации вне отрезка времени $[(j-1)h, jh]$, то разумно элемент \hat{k}_{1j} выбрать из соображений минимаксного оценивания $J^{(j)}$ (на основе (2.13)). Поэтому целесообразно весовые коэффициенты операции J_1 в (2.8) определить по формулам (2.24):

$$\hat{k}_{1j} = (G\hat{Q}^{-1}G' + LL')^{-1}GT^{*r-j}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \quad 1 \leq j \leq r-1. \quad (2.25)$$

При этом уточнение значений \hat{c} , β , γ в оценках вида $\langle \hat{x}_{jh} - \hat{c}, \hat{x}_{jh} - \hat{c} \rangle_Q \leq \beta$, $\langle \hat{v}_{jh}, \hat{v}_{jh} \rangle \leq \gamma$ не повлияет на результат (2.25).

Оптимизация на начальном отрезке наблюдения. Пусть появилась возможность проводить измерения (2.2) и на начальном отрезке времени $[-h, 0]$. Пусть операция J_1 из набора (2.8) ($\ell = 1$) фиксирована. Например, выбором $\hat{K}_1 = \hat{K}_{opt}$ или из локальных соображений согласно (2.25). По результатам дополнительных измерений определим функционал $J_2 = \langle \hat{k}_0, \hat{y}_0 \rangle$. Каким целесообразно выбрать \hat{k}_0 ? Ограничимся случаем $\mu, \nu = 0$.

Согласно преобразованиям (2.9), (2.10) имеем представления:

$$J = \langle T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \eta, \quad J_1 = \langle \hat{q}_1, \hat{x}_0 \rangle_Q - \eta_1, \quad J_2 = \langle \hat{Q}^{-1}G'\hat{k}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q,$$

$\eta = \eta(\hat{p}, w, u)$, $\eta_1 = \eta_1(u)$. В пространстве $H = M_2$, $\langle \cdot, \cdot \rangle_H = \langle \cdot, \cdot \rangle_Q$:

$$J = \langle g, z \rangle_H - \eta, \quad J_1 = \langle g_1, z \rangle_H - \eta_1, \quad J_2 = \langle g_2, z \rangle_H, \\ z = \hat{x}_0, \quad g = T^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}, \quad g_1 = \hat{q}_1, \quad g_2 = \hat{Q}^{-1}G'\hat{k}_0.$$

Решение задачи оценки значений $I = \langle g, z \rangle_H$ по реализациям α_1, α_2 функционалов $I_1 = \langle g_1, z \rangle_H$, $I_2 = J_2 = \langle g_2, z \rangle_H$ с учетом априорного ограничения $\langle z, z \rangle_H = \langle \hat{x}_0, \hat{x}_0 \rangle_Q \leq \bar{\kappa}^2$ дает неравенство (2.13) с $\bar{\kappa}$ вместо $\bar{\varphi}$. Погрешность гарантированного оценивания определяется величиной $F_1\bar{\kappa}$. Считаем функционалы $J, J_1(I, I_1)$ фиксированными. Как выбрать элемент \hat{k}_0 , чтобы значение множителя F_1 оказалось минимальным?

Если $g_1 = g_2$ при некотором \hat{k}_0 , то достаточно решить задачу

$$\|g - g_2\|_H \rightarrow \min \Rightarrow \hat{k}_{0opt} = (G\hat{Q}^{-1}G')^{-1}GT^{*r}\hat{Q}^{-1}\hat{p}.$$

Поэтому рассмотрим невырожденный случай $g_1 \neq g_2 \forall \hat{k}_0 \in M_2^m$.

Обозначим $g_0 = g$, $g_{ij} = \langle g_i, g_j \rangle_H$,

$$S : M_2^m \rightarrow H, \quad S\hat{k}_0 = g_2 \quad (S \cong \hat{Q}^{-1}G'), \\ S^* : H \rightarrow M_2^m \quad (S^* \cong G), \quad S^*S\hat{k}_0 = \hat{P}\hat{k}_0, \\ S^*S \cong \hat{P} = G\hat{Q}^{-1}G' = (GQ^{0-1}G', GQ^{-1}(\cdot)G').$$

Вычислим величину F_1^2 :

$$\begin{aligned} F_1^2 &= g_{00} + (2g_{01}g_{12}g_{02} - g_{02}^2g_{11} - g_{01}^2g_{22}) \cdot (g_{11}g_{22} - g_{12}^2)^{-1} = \\ &= g_{00} - g_{01}^2g_{11}^{-1} - (g_{02} - g_{12}g_{01}g_{11}^{-1})^2 \cdot (g_{22} - g_{12}^2g_{11}^{-1})^{-1} = \\ &= g_{00} - g_{01}^2g_{11}^{-1} - [\langle S\hat{k}_0, g \rangle_H - \langle S\hat{k}_0, g_1 \rangle_H g_{01}g_{11}^{-1}]^2 \times \\ &\quad \times [\langle S\hat{k}_0, S\hat{k}_0 \rangle_H - g_{11}^{-1}\langle S\hat{k}_0, g_1 \rangle_H^2]^{-1} = g_{00} - g_{01}^2g_{11}^{-1} - \\ &\quad - \langle \hat{k}_0, S^*g - g_{01}g_{11}^{-1}S^*g_1 \rangle^2 \cdot [\langle S^*S\hat{k}_0, \hat{k}_0 \rangle - g_{11}^{-1}\langle \hat{k}_0, S^*g_1 \rangle^2]^{-1}. \end{aligned}$$

В терминах скалярного произведения $\langle \cdot, \cdot \rangle_P = \langle \cdot, \hat{P} \cdot \rangle_{M_2^m}$

$$F_1 \rightarrow \min_{\hat{k}_0} \Leftrightarrow \langle \hat{k}_0, \hat{a} \rangle_P^2 [1 - \langle \hat{k}_0, \hat{b} \rangle_P^2]^{-1} \rightarrow \max_{\hat{k}_0}, \quad \langle \hat{k}_0, \hat{k}_0 \rangle_P = 1. \quad (2.26)$$

Здесь обозначили $\hat{b} = g_{11}^{-1/2}(S^*S)^{-1}S^*g_1$, а элемент единичной длины \hat{a} получен из вектора $(S^*S)^{-1}(S^*g - g_{01}g_{11}^{-1}S^*g_1)$ нормированием ($\langle \hat{a}, \hat{a} \rangle_P = 1$). Длина вектора \hat{b} меньше единицы:

$$\langle \hat{b}, \hat{b} \rangle_P = g_{11}^{-1} \langle \hat{P}^{-1}S^*g_1, S^*g_1 \rangle_{\widetilde{M}_2} = g_{11}^{-1} \langle S\hat{P}^{-1}S^*g_1, g_1 \rangle_H < 1.$$

Последнее неравенство справедливо в силу

$$g_1 \notin SM_2^m, \quad (S\hat{P}^{-1}S^*)^2 = S\hat{P}^{-1}S^*S\hat{P}^{-1}S^* = S\hat{P}^{-1}S^*,$$

т. е. оператор $S\hat{P}^{-1}S^*$ является ортопроектором на SM_2^m .

Ясно, что оптимальный элемент \hat{k}_0 следует искать в виде линейной комбинации \hat{a} , \hat{b} , т. к. ненулевая ортогональная составляющая лишь уменьшит дробь в целевой функции оптимизационной задачи (2.26). Отобразим изоморфно плоскость элементов \hat{a} , \hat{b} со скалярным произведением $\langle \cdot, \cdot \rangle_P$ на \mathbb{R}^2 . Совместим \hat{a} с ортом e_1 , а вектор \hat{b} длины $\langle \hat{b}, \hat{b} \rangle_P^{1/2} < 1$ повернем относительно e_1 против часовой стрелки на угол $\sigma \in [0, \pi/2]$, $\cos \sigma = |\langle \hat{a}, \hat{b} \rangle_P|$ (замена \hat{b} на $-\hat{b}$ задачу (2.26) не меняет). Если \hat{k}_0 — решение (2.26), то и $(-\hat{k}_0)$ — решение. Элемент \hat{k}_0 ищется с точностью до множителя. Поэтому достаточно искать вектор \hat{k}_0 единичной длины, составляющий с \hat{b} угол $\beta \in [-\sigma, \pi - \sigma]$. В силу (2.26) этот угол определяется из условий

$$f(\beta) = \cos^2(\sigma + \beta)(1 - \xi \cos^2 \beta)^{-1} \rightarrow \max_{\beta}, \quad \xi = \langle \hat{b}, \hat{b} \rangle_P < 1.$$

Поскольку $f(-\sigma) = f(\pi - \sigma) \geq f(\beta)$ для $\beta \in [\sigma, \pi - \sigma]$, то максимум следует искать на $[-\sigma, \sigma]$, $\sigma \in [0, \pi/2]$. Если $\sigma = \pi/2$ ($\langle \hat{a}, \hat{b} \rangle_P = 0$), то $\beta = \pi/2$ и оптимальный \hat{k}_0 пропорционален \hat{a} . Иначе $f(\sigma) < f(-\sigma)$, $f'(-\sigma) > 0$,

$$f' = 0 \Rightarrow \beta_0 = \arg \max_{[-\sigma, \sigma]} f(\beta) = \arctg((\xi - 1) \operatorname{tg} \sigma) \in (-\sigma, 0).$$

По β_0 определяется вектор \hat{k}_0 и соответствующий ему оптимальный элемент $\hat{k}_0 \in M_2^m$. Построенный функционал $J_2 = \langle \hat{k}_0, \hat{y}_0 \rangle$ можно затем использовать и при наличии помех μ, ν . Аналогичные построения проводятся и в $H = M_2^n \times M_2^{m_1}$ с элементами $z = \{\hat{x}_0, \hat{v}_0\}$. При этом

$$S\hat{k}_0 = \{\hat{Q}^{-1}G'\hat{k}_0, L'\hat{k}_0\}, \quad S^*\{\hat{a}, \hat{v}_0\} = G\hat{a} + L\hat{v}_0,$$

$$\hat{P} = G\hat{Q}^{-1}G' + LL' = (GQ^{0-1}G' + LL', GQ^{-1}(\cdot)G' + LL').$$

Пусть нас интересует « \hat{p} -я координата» $J = \langle \hat{p}, x_t \rangle_{M_2}$ и алгоритм оценки ее значений для $t = rh$ по наблюдениям на отрезке $[0, (r-1)h]$ не гарантирует необходимую точность оценивания. Увеличим r ($r \rightarrow r+1$). Рационально использовать на $[h, rh]$ уже построенную операцию обработки измерений, а на $[0, h]$ добавить новый функционал с оптимальным элементом \hat{k}_0 .

Пример. Обратимся к простейшей модели жидкостного реактивного двигателя, которая получена линеаризацией модели [54] и исследовалась в [98] на управляемость. Пусть $w(t)$, $q(t)$ — отклонения расхода топлива и давления в камере сгорания от стационарных значений W_0 , Q_0 , h — время между впрыском и сгоранием топлива, ρ — удельный вес жидкости, ℓ — длина трубопровода, a — площадь его поперечного сечения, F — коэффициент трения, g — ускорение свободного падения, k_i — положительные константы, характеризующие газодинамические свойства двигателя на стационарном режиме расхода топлива. Тогда для близкого к стационару режима

$$\begin{aligned} \dot{w}(t) &= -2agl^{-1}W_0(k_3^{-2} + F\rho^{-2}a^{-2})w(t) - agl^{-1}q(t) + \\ &\quad + agl^{-1}[q_\delta(t) - k_2^{-1}W_0 - (k_3^{-2} + F\rho^{-2}a^{-2})W_0^2], \\ \dot{q}(t) &= -k_2k_1^{-1}q(t) + k_1^{-1}w(t-h). \end{aligned}$$

Давление в топливном баке регулируется управлением $u(t)$:

$$q_\delta(t) = k_2^{-1}W_0 + (k_3^{-2} + F\rho^{-2}a^{-2})W_0^2 + u(t).$$

Обозначим $x_1 = w$, $x_2 = q$, $c = -2agl^{-1}W_0(k_3^{-2} + F\rho^{-2}a^{-2})$,

$$A = \begin{pmatrix} c, & agl^{-1} \\ 0, & -k_2k_1^{-1} \end{pmatrix}, \quad A_1 = \begin{pmatrix} 0, & 0 \\ k_1^{-1}, & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} agl^{-1} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

С учетом возмущений (включая погрешность линеаризации) получим

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + A_1x(t-h) + Bu(t) + \mu(t).$$

Характеристики двигателя позволяют определить грубые оценки

$$x_1^2(t_0) + x_2^2(t_0) + \int_{t_0-h}^{t_0} (x_1^2 + x_2^2) d\tau \leq \bar{x}^2, \quad \int_{t_0}^{t_0+h} (\mu_1^2 + \mu_2^2) d\tau \leq \mu^{+2}.$$

В частности, их можно получить по оценкам максимально возможных отклонений: $|x_i(t)| \leq \bar{x}_i$, $|\mu_i(t)| \leq \bar{\mu}_i$. Момент времени t_0 — произвольный текущий, соответствующий близкому к стационарному режиму (когда адекватна модель). Имеется возможность измерять расход топлива $W_0 + x_1(t)$, $t \in [t_0 - h, t_0]$, с погрешностью измерения $\nu(t)$. По этой информации требуется прогнозировать возможные значения давления в камере сгорания $Q_0 + x_2(t_0 + h)$ с тем, чтобы коррекцией управления $u(t)$ (давления в топливном баке) избежать длительных по времени и значительных по величине отклонений давления в камере сгорания от стационарного значения Q_0 .

В принятых обозначениях (считая t_0 началом отсчета времени):

$$\begin{aligned} J &= \langle \hat{p}, \hat{x}_{t_0+h} \rangle_{M_2} = x_2(t_0 + h), \\ \hat{p} &= (p^0, p(\cdot)), \quad p^0 = (0, 1)', \quad p(\cdot) = 0, \quad Q^0 = Q(t) = E_2, \\ y(t) &= Gx(t) + \nu(t), \quad G = (1, 0), \quad L = 1, \quad t \in [t_0 - h, t_0]. \end{aligned}$$

Сопряженная система и оператор T^* определяются согласно (1.7):

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= -A'V(t) + a(t), \quad V(0) = a^0, \quad t \in [-h, 0], \\ \hat{a} &= (a^0, a(\cdot)) \in M_2, \quad T^*\hat{a} = (-V(-h), -A'_1V(\cdot)). \end{aligned}$$

Определим решение сопряженной системы при $\hat{a} = \hat{p}$ и значение $T^*\hat{p}$:

$$\begin{aligned} V(t) &= (0, \exp\{k_2 k_1^{-1} t\})', \quad t \in [-h, 0], \\ T^*\hat{p} &= \{(0, -\exp\{-k_2 k_1^{-1} h\})', (-k_1^{-1} \exp\{k_2 k_1^{-1} t\}, 0)'\} \in M_2. \end{aligned}$$

В терминах скалярного произведения в пространстве

$$\begin{aligned} H &= \{z = (\hat{x}_{t_0}, \mu, \hat{\nu}) \mid \hat{x}_{t_0} \in M_2, \mu \in L_2^2[t_0, t_0 + h], \\ &\quad \hat{\nu} = (\nu(t_0), \nu(t_0 + \cdot)) \in M_2^1 = \mathbb{R} \times L_2[-h, 0]\} \end{aligned}$$

получим (см. соотношения (2.9)–(2.11)):

$$\begin{aligned} J &= \langle g, z \rangle_H, \quad g = \{T^*\hat{p}, -b(\cdot), 0\} \in H, \\ b(t_0 + h + \tau) &= V(\tau), \quad \tau \in [-h, 0], \quad \psi = 0, \\ J_1 &= \langle \hat{k}, \hat{y}_{t_0} \rangle = \langle g_1, z \rangle_H = \alpha_1, \quad g_1 = \{G'\hat{k}, 0, \hat{k}\} \in H. \end{aligned}$$

В оценке (2.13) ($I = J$) величина $F_1^2 = g_{00} - g_{01}^2 g_{11}^{-1}$ достигает минимума

$$F_{1opt}^2 = \exp\{-2hk_2k_1^{-1}\} + (0.25k_1^{-1}k_2^{-1} + 0.5k_1k_2^{-1})(1 - \exp\{-2hk_2k_1^{-1}\})$$

при выборе \hat{k} согласно формуле (2.24) (без учета константы 1/2):

$$\hat{k}_{opt} = GT^* \hat{p} = \{0, -k_1^{-1} \exp\{k_2k_1^{-1}t\}\} \in M_2, \quad t \in [-h, 0].$$

После определения $z_1 = g_1 g_{11}^{-1}$, $\bar{\varphi}^2 = \bar{x}^2 + \nu^{+2} + \mu^{+2}$,

$$\xi_1 = \langle g, z_1 \rangle_H = 0.5, \quad \xi_{11} = g_{11}^{-1} = k_1 k_2 (1 - \exp\{-2hk_2k_1^{-1}\})^{-1},$$

оценка (2.14) принимает вид $|J - 0.5\alpha_1| \leq \delta = F_{1opt}(\bar{\varphi}^2 - \alpha_1^2 \xi_{11})^{1/2}$.

Итак, для любого текущего момента времени t_0 , вычисляя

$$J_1 = - \int_{-h}^0 k_1^{-1} \exp\{k_2k_1^{-1}\tau\} y(t_0 + \tau) d\tau = \alpha_1$$

по $y(t) = x_1(t) + \nu(t)$, $t \in [t_0 - h, t_0]$, определяем $J = x_2(t_0 + h) \approx \alpha_1/2$ с погрешностью δ . Используя несколько интеграторов, можно точнее прогнозировать давление в камере сгорания $Q_0 + x_2(t_0 + h)$ с интервалом времени t_0 и своевременно корректировать давление в топливном баке.

2.5. Метод малого параметра

В заключение главы остановимся на модификации алгоритма, когда необходимо учесть как помехи μ , ν , так и возмущение матриц A_i , A :

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) = & \sum_{j=0}^N (A_j + \varepsilon \Delta A_j(t)) x(t - h_j) + \\ & + \int_{-h}^0 (A(\theta) + \varepsilon \Delta A(t, \theta)) x(t + \theta) d\theta + Bu(t) + D\mu(t), \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$y(t) = Gx(t) + L\nu(t), \quad t \geq 0, \quad \hat{x}_0 \in M_2 = M_2^n = \mathbb{R}^n \times L_2^n[-h, 0].$$

Постановка задачи остается прежней. Требуется только в дополнение к ограничениям (2.4)–(2.7) учесть кусочно непрерывные возмущения матриц $\varepsilon \Delta A$, $\varepsilon \Delta A_j$, определяемые малым параметром ε , $|\varepsilon| \leq \bar{\varepsilon}$.

Определим при $\mu = 0$, $u = 0$ операторы сдвига и им сопряженные:

$$T_i: M_2 \rightarrow M_2, \quad T_i \hat{x}_{(i-1)h} = \hat{x}_{ih}, \quad \langle \hat{a}, T_i \hat{c} \rangle_Q = \langle T_i^* \hat{a}, \hat{c} \rangle_Q, \quad 1 \leq i \leq r.$$

Вместо сопряженной системы (1.6) получим уравнения ($1 \leq i \leq r$)

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) = & - \sum_{j=0}^N (A'_j + \varepsilon \Delta A'_j(ih + t + h_j)) V(t + h_j) - \\ & - \int_{-h}^0 (A'(t - \tau) + \varepsilon \Delta A'(ih + \tau, t - \tau)) V(\tau) d\tau + Q(t)a(t), \quad (2.28) \\ V(0) = & -Q^0 a^0, \quad V(s) = 0, \quad A(s) = 0, \quad \Delta A(ih + t, s) = 0, \quad s \notin [-h, 0]. \end{aligned}$$

В силу (2.28) получаем следующее представление T_i^* ($t \in [-h, 0]$):

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}, T_i \hat{z} \rangle_Q = & \langle T_i^* \hat{a}, \hat{z} \rangle_Q, \quad T_i^* \hat{a} = \hat{c} = (c^0, c(\cdot)), \quad c^0 = -Q^{0-1} V(-h), \\ c(t) = & -Q^{-1}(t) \left\{ \sum_{j=0}^N [A'_j + \varepsilon \Delta A'_j((i-1)h + t + h_j)] V(t - h + h_j) \right. \\ & \left. + \int_{-h}^0 [A'(t - h - \tau) + \varepsilon \Delta A'(ih + \tau, t - h - \tau)] V(\tau) d\tau \right\}. \quad (2.29) \end{aligned}$$

Преобразуем функционал J :

$$\begin{aligned} J = & \langle \hat{p}, \hat{x}_{rh} \rangle_{M_2} + \langle w, \mu \rangle_{L_2} = \langle w, \mu \rangle_{L_2} + \langle T_1^* \dots T_r^* \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \hat{x}_0 \rangle_Q - \\ & - \sum_{j=1}^r \int_{-h}^0 V'_j(\tau) [Bu(jh + \tau) + D\mu(jh + \tau)] d\tau = \langle g, z \rangle_H - \psi. \end{aligned}$$

Здесь $z = \{\hat{x}_0, \mu, \hat{\nu}\}$, $g = \{\hat{q}, w - D'b, 0\} \in H$, $\hat{q} = T_1^* \dots T_r^* \widehat{Q}^{-1} \hat{p}$. Вектор-функция V_r — решение уравнения (2.28) при $i = r$ и $\hat{a} = \widehat{Q}^{-1} \hat{p}$. Последующие V_i , $i = r-1, \dots, 1$, соответствуют элементам

$$\hat{a} = T_{i+1}^* \dots T_r^* \widehat{Q}^{-1} \hat{p}, \quad b(jh + \tau) = V_j(\tau), \quad \tau \in [-h, 0], \quad \psi = \langle B'b, u \rangle_{L_2}.$$

Аналогичным образом, используя вместо (1.6) систему (2.28), а вместо T^{*j} — операторы $T_1^* \dots T_j^*$, получим следующее представление:

$$\begin{aligned} J_i = & \sum_{j=1}^{r-1} \langle \hat{k}_{ij}, \hat{y}_{jh} \rangle = \langle \hat{q}_i, \hat{x}_0 \rangle_Q + \langle \Lambda_i, \hat{\nu} \rangle - \\ & - \langle B'b_i, u \rangle_{L_2} - \langle D'b_i, \mu \rangle_{L_2} = \langle g_i, z \rangle_H - \psi_i, \end{aligned}$$

где $g_i = \{\hat{q}_i, -D'b_i, \Lambda_i\} \in H$, $\Lambda_i = \{L'\hat{k}_{i1}, \dots, L'\hat{k}_{ir-1}\}$.

Рассматриваем задачу оценки нелинейного функционала $J(\hat{x}_0, \mu, \varepsilon)$ по значениям $J_i(\hat{x}_0, \mu, \hat{\nu}, \varepsilon)$, $1 \leq i \leq \ell$, с учетом ограничений на входные данные \hat{x}_0 , μ , $\hat{\nu}$ и $|\varepsilon| \leq \bar{\varepsilon}$. Будем следовать схеме метода малого параметра.

С целью сокращения однотипных громоздких выкладок ограничимся случаем $r = 2$, $\ell = 1$ (минимум погрешности гарантированного оценивания достигим при $\ell = 1$), не вычисляя явно $o(\varepsilon)$.

Будем искать $V_2(t)$ в форме $V_2(t) = V_2^{(0)}(t) + V_2^{(1)}(t)\varepsilon + o(\varepsilon)$. Тогда $V_2^{(0)}(t)$ вычисляется как решение уравнения (2.28) при $i = 2$, $\varepsilon = 0$ с начальными данными $V_2^{(0)} = -p^{(0)}$ и неоднородностью $p(t)$, а вектор-функция $V_2^{(1)}(t)$ является решением задачи Коши на отрезке времени $[-h, 0]$:

$$\begin{aligned} \dot{V}_2^{(1)}(t) = & - \sum_{j=0}^N A'_j V_2^{(1)}(t + h_j) - \sum_{j=0}^N \Delta A'_j (2h + t + h_j) V_1^{(0)}(t + h_j) - \\ & - \int_{-h}^0 \Delta A'(2h + \tau, t - \tau) V_2^{(0)}(\tau) d\tau - \int_{-h}^0 A'(t - \tau) V_2^{(1)}(\tau) d\tau, \quad V_2^{(1)}(0) = 0. \end{aligned}$$

Подставляя $V_2(t)$ в (2.29), найдем $c_2(t) = c_2^{(0)}(t) + c_2^{(1)}(t)\varepsilon + o(\varepsilon)$,

$$T_2^* \widehat{Q}^{-1} \hat{p} = \{-Q^{0-1}[V_2^{(0)}(-h) + V_2^{(1)}(-h)\varepsilon + o(\varepsilon)], c_2^{(0)} + c_2^{(1)}\varepsilon + o(\varepsilon)\}.$$

В представлении $V_1(t) = V_1^{(0)}(t) + V_1^{(1)}(t)\varepsilon + o(\varepsilon)$ слагаемое $V_1^{(0)}(t)$ определяется как решение уравнения (2.28) с $i = 1$, $\varepsilon = 0$, начальными данными $V_1^{(0)}(0) = V_2^{(0)}(-h)$ и неоднородностью $a(t) = c_2^{(0)}(t)$, а $V_1^{(1)}(t)$ — решение задачи Коши на отрезке времени $[-h, 0]$: $V_1^{(1)}(0) = V_2^{(1)}(-h)$,

$$\begin{aligned} \dot{V}_1^{(1)}(t) = & - \sum_{j=0}^N A'_j V_1^{(1)}(t + h_j) - \sum_{j=0}^N \Delta A'_j (h + t + h_j) V_1^{(0)}(t + h_j) - \\ & - \int_{-h}^0 \Delta A'(h + \tau, t - \tau) V_1^{(0)}(\tau) d\tau - \int_{-h}^0 A'(t - \tau) V_1^{(1)}(\tau) d\tau + Q(t) c_2^{(1)}(t). \end{aligned}$$

В силу (2.29) элементы $T_1^* T_2^* \widehat{Q}^{-1} \hat{p} \in M_2$, $g \in H$ вычисляются как

$$\begin{aligned} & \{-Q^{0-1}[V_1^{(0)}(-h) + V_1^{(1)}(-h)\varepsilon + o(\varepsilon)], c_1^{(0)} + c_1^{(1)}\varepsilon + o(\varepsilon)\}, \\ & g = \{\hat{q}^{(0)} + \hat{q}^{(1)}\varepsilon + o(\varepsilon), w - D'(b^{(0)} + b^{(1)}\varepsilon + o(\varepsilon)), 0\}. \end{aligned}$$

Совершенно аналогично, только используя в уравнении (2.28) другие начальные данные и неоднородности, получаем представление

$$g_1 = \{\hat{q}_1^{(0)} + \hat{q}_1^{(1)}\varepsilon + o(\varepsilon), -D'(b_1^{(0)} + b_1^{(1)}\varepsilon + o(\varepsilon)), \Lambda_1\}.$$

Точнее, следует подставить в (2.28) при $i = 1$ начальные данные $V(0) = -G'k_{11}^0$, неоднородность $G'k_{11}(t)$ и получить выражение

$$V(t) = V_{11}^{(0)}(t) + V_{11}^{(1)}(t)\varepsilon + o(\varepsilon).$$

Затем с учетом $b_1 = 0$, $\tau \in [h, 2h]$, $b_1 = V(\tau - h)$, $\tau \in [0, h]$, найдем

$$T_1^* \widehat{Q}^{-1} G' \hat{k}_{11} = \hat{q}_1^{(0)} + \hat{q}_1^{(1)} \varepsilon + o(\varepsilon), \quad b = b_1^{(0)} + b_1^{(1)} \varepsilon + o(\varepsilon), \quad \Lambda_1 = L' \hat{k}_{11}.$$

Изложим алгоритм оценивания J . Пусть $J_1 = \beta_1$ и требуется найти возможные значения $J = \beta$. В силу принятых обозначений

$$\langle g, z \rangle_H = \beta + \psi^{(0)} + \psi^{(1)} \varepsilon + o(\varepsilon) \equiv \alpha,$$

$$\langle g_1, z \rangle_H = \beta_1 + \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} \varepsilon + o(\varepsilon) \equiv \alpha_1,$$

$$\psi^{(i)} = \langle b^{(i)}, Bu \rangle_{L_2}, \quad \psi_1^{(i)} = \langle b_1^{(i)}, Bu \rangle_{L_2}, \quad L_2 = L_2^n[0, 2h].$$

Определим оптимальный элемент z_* : $g_1^{(i)} = \{\hat{q}_1^{(i)}, -D' b_1^{(i)}, \Lambda_1\}$,

$$\begin{aligned} z_* &= \alpha_1 g_1 g_{11}^{-1} = (\beta_1 + \psi_1^{(0)}) g_1^{(0)} g_{11}^{(0)-1} + \\ &+ \{g_1^{(0)} [\psi_1^{(1)} g_{11}^{(0)-1} - 2(\beta_1 + \psi_1^{(0)}) \langle g_1^{(0)}, g_1^{(1)} \rangle_H g_{11}^{(0)-2}] + \\ &+ g_1^{(1)} (\beta_1 + \psi_1^{(0)}) g_{11}^{(0)-1}\} \varepsilon + o(\varepsilon) = z_*^{(0)} + z_*^{(1)} \varepsilon + o(\varepsilon). \end{aligned}$$

Для небольших ℓ удобно использовать формальное представление (g_i — не числа): $\alpha = \{\alpha_1, \dots, \alpha_\ell\}$, $\sigma = \{g_1, \dots, g_\ell\}$,

$$z_* = -\det \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \sigma' & \Gamma_0 \end{pmatrix} \det \Gamma_0^{-1}, \quad \Gamma_0 = \Gamma\{g_1, \dots, g_\ell\},$$

и получать разложение $z_* = z_*^{(0)} + z_*^{(1)} \varepsilon + o(\varepsilon)$ дифференцированием по ε в нуле. Далее: $g^{(0)} = \{\hat{q}^{(0)}, w - D' b^{(0)}, 0\}$, $g^{(1)} = \{\hat{q}^{(1)}, -D' b^{(1)}, 0\}$,

$$\langle g, z_* \rangle_H = \langle g^{(0)}, z_*^{(0)} \rangle_H + \{\langle g^{(0)}, z_*^{(1)} \rangle_H + \langle g^{(1)}, z_*^{(0)} \rangle_H\} \varepsilon + o(\varepsilon),$$

$$\begin{aligned} F_1^2 &= g_{00} - g_{01}^2 g_{11}^{-1} = \langle g, g \rangle_H - \langle g, g_1 \rangle_H^2 \langle g_1, g_1 \rangle_H^{-1} = \\ &= g_{00}^{(0)} - g_{01}^{(0)2} g_{11}^{(0)-1} + 2\{\langle g^{(0)}, g^{(1)} \rangle_H - g_{01}^{(0)} [\langle g^{(0)}, g_1^{(1)} \rangle_H \\ &+ \langle g^{(1)}, g_1^{(0)} \rangle_H] g_{11}^{(0)-1} + g_{01}^{(0)2} \langle g_1^{(0)}, g_1^{(1)} \rangle_H g_{11}^{(0)-2}\} \varepsilon + o(\varepsilon) \\ &= F_1^{(0)2} + \widetilde{F}_1 \varepsilon + o(\varepsilon), \quad g_0 = g, \quad g_{ij}^{(s)} = \langle g_i^{(s)}, g_j^{(s)} \rangle_H. \end{aligned}$$

Из оценки (2.13) получаем

$$\begin{aligned} & [J + \psi^{(0)} + \psi^{(1)}\varepsilon - \langle g^{(0)}, z_*^{(0)} \rangle - \{\langle g^{(0)}, z_*^{(1)} \rangle + \langle g^{(1)}, z_*^{(0)} \rangle\}\varepsilon + o(\varepsilon)]^2 \\ & \leq [F_1^{(0)2} + \tilde{F}_1 \varepsilon + o(\varepsilon)] \cdot [\bar{\varphi}^2 - \langle z_*^{(0)}, z_*^{(0)} \rangle - 2\langle z_*^{(0)}, z_*^{(1)} \rangle \varepsilon + o(\varepsilon)]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Используя априорную поправку $|o(\varepsilon)| \leq \delta$ (что, видимо, разумнее игнорирования $o(\varepsilon)$), находим оценку возможных значений функционала J :

$$J_*^- - \Delta \leq J \leq J_*^+ + \Delta, \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} J_*^\pm &= g_{10}^{(0)} (\beta_1 + \psi_1^{(0)}) g_{11}^{(0)-1} - \psi^{(0)} \pm \bar{\varepsilon} |\psi^{(1)} - g_{10}^{(0)} [\psi_1^{(1)} g_{11}^{(0)-1} \\ & \quad - 2(\beta_1 + \psi_1^{(0)}) g_{11}^{(0)-2} \langle g_1^{(0)}, g_1^{(1)} \rangle] + \langle g^{(0)}, g_1^{(1)} \rangle (\beta_1 + \psi_1^{(0)}) g_{11}^{(0)-1} \\ & \quad - \langle g^{(1)}, g_1^{(0)} \rangle (\beta_1 + \psi_1^{(0)}) g_{11}^{(0)-1}| \pm \delta, \end{aligned}$$

$$\Delta^2 = [F_1^{(0)2} + |\tilde{F}_1| \bar{\varepsilon} + \delta] \cdot [\bar{\varphi}^2 - \langle z_*^{(0)}, z_*^{(0)} \rangle + 2|\langle z_*^{(0)}, z_*^{(1)} \rangle| \bar{\varepsilon} + \delta].$$

Оценку (2.31) можно уточнять, проводя расчеты с точностью до $o(\varepsilon^2)$. Неравенство (2.30) дает представление о чувствительности к вариациям ε оценки погрешности $F_1 F_2$ и «центра» отрезка оценивания

$$J_* \approx -\psi^{(0)} - \psi^{(1)}\varepsilon + \langle g^{(0)}, z_*^{(0)} \rangle + \{\langle g^{(0)}, z_*^{(1)} \rangle + \langle g^{(1)}, z_*^{(0)} \rangle\}\varepsilon.$$

Глава III

Задачи с динамическими граничными условиями

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными материалами носит многоплановый характер [16–23, 33, 44, 48, 55, 64, 68, 77, 85, 90–92]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения, вакуумной техники и технологии. В частности, поскольку в термоядерных реакторах (пока в отдаленной перспективе) предполагается использование радиоактивного изотопа водорода — трития, возникает проблема возможных диффузионных утечек трития и его накопления в конструкционных материалах. Основное внимание уделялось проблеме водородной хрупкости металлов, но постепенно акцент смещается в сторону активного использования полезных свойств водорода. Водород обладает исключительной диффузионной подвижностью. Гидриды позволяют удерживать большое количество этого экологически чистого энергоносителя. С этим связаны перспективы водородных аккумуляторов и двигателей с высоким уровнем безопасности: без высоких давлений и низких температур. Другой пример: на обратимом легировании металлов водородом основаны пластифицирование и термоводородная обработка титановых сплавов. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [90].

1. Модели водородопроницаемости

Для повышения эффективности исследований и решения прикладных задач необходимы адекватные экспериментальным данным математические модели взаимодействия водорода с твердым телом и методы параметрической идентификации. Остановимся на водородопроницаемости конструкционных материалов. Экспериментальный опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузионные процессы внутри металла, но и физико-химические явления на поверхности [102]. Параметры переноса зависят и от технологических особенностей получения партии материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на получение «табличных данных», нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных кривых. Разнообразие физико-химических свойств систем Me–H (металл–водород)

велико. В главе речь не идет о какой-либо общей модели водородопроницаемости, пригодной для различных классов прикладных задач. Задачи, формализуемые в терминах механики сплошных сред, даже не затрагиваются, это отдельная обширная тема. Поставим более скромную цель. Необходимо сбалансированная модель, которая бы учитывала только основные процессы переноса в их динамической взаимозависимости. Адсорбция, растворение, диффузия, ... являются предметом глубоких теоретических исследований. Но каждый дополнительный коэффициент приводит к скачку уровня сложности обратной задачи параметрической идентификации. Затруднительно получить экспериментальные данные для однозначного определения, скажем, десятка априори неизвестных параметров. И такую прикладную задачу еще нужно найти, где бы большое количество процессов лимитировали. Итак, сузим интерес до моделей физико-химического содержания, которые соответствуют практическим потребностям и реальным возможностям рассмотренных далее экспериментальных методов.

1.1. Математическая модель переноса

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец тестируемого металла (пластину толщины ℓ). Физико-химическую терминологию в дальнейшем используем в минимально необходимом объеме. Кратко говорим о металлической мембране, хотя это может быть многокомпонентный сплав, интерметаллид. Считаем, что нагрев относительно медленный, практически равномерный, так что градиент температуры пренебрежимо мал и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Концентрация растворенного водорода (в атомарном состоянии) мала и часть его взаимодействует с ловушками. Здесь под ловушками понимаем микродефекты кристаллической структуры, которые могут удерживать водород. В качестве модели диффузии с обратимым захватом внутри мембраны примем систему дифференциальных уравнений [48, 103, 104]:

$$c_t(t, x) = D(T)c_{xx}(t, x) - a_1(T)c(t, x) + a_2(T)z(t, x), \quad (1.1)$$

$$z_t(t, x) = a_1(T)c(t, x) - a_2(T)z(t, x), \quad (t, x) \in Q_{t_*}, \quad (1.2)$$

где t — время, $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$; $c(t, x)$ — концентрация диффундирующего водорода (атомарного); $z(t, x)$ — концентрация захваченного диффузанта; D — коэффициент диффузии; a_1, a_2 — коэффициенты поглощения и выделения атомов H ловушками. Ограничение емкости ловушек осуществляется заменой произведения $a_1 c$ на $[1 - z/z_{\max}]a_1 c$. Для определенности полагаем, что величины D, a_i зависят от текущей температуры $T(t)$ по закону Аррениуса (с предэкспоненциальными множителями D_0, a_{0i} и энергиями

активации E_D , E_i ; R — универсальная газовая постоянная):

$$D = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}, \quad a_i = a_{0i} \exp\{-E_i/[RT(t)]\}.$$

Графиками таких зависимостей $f(T)$ являются типичные S -образные кривые насыщения. Аррениусовость коэффициентов математических моделей по температуре в дальнейшем изложении не играет принципиальной роли. При необходимости можно использовать и другие температурные зависимости. Следует только по физическому смыслу сохранить свойства положительности; отделенности от нуля в рассматриваемом диапазоне температур $[T^-, T^+]$ ($T^- > 0$); гладкости и, если нужно, монотонности по T .

Известны более детализированные модели переноса. В частности, можно учесть несколько каналов диффузии (транскристаллическую, по границам зерен, вдоль дефектов) с взаимообменом между ними [104]. Однако значительное увеличение числа неизвестных априори параметров делает задачу их оценки труднообозримой. В контексте конкретных прикладных задач, выделяя только лимитирующие факторы, находят компромисс между полнотой модели и реальными возможностями параметрической идентификации по экспериментальным данным. Для ориентировки с принципами конструирования и возможностями установок по исследованию водородопроницаемости можно ознакомиться, например, по работе [105].

Основные трудности численного моделирования связаны не с уравнениями (1.1), (1.2), а с динамическими нелинейными граничными условиями. Перейдем к их описанию. Пусть поверхность мембраны контактирует с газообразным водородом. Тогда с учетом адсорбционно-десорбционных процессов краевые условия моделируются следующим образом [102, 103]:

$$c(0, x) = \bar{c}(x), \quad z(0, x) = \bar{z}(x), \quad x \in [0, \ell], \quad (1.3)$$

$$c_0(t) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = g(T)q_\ell(t), \quad t \in [0, t_*], \quad (1.4)$$

$$\dot{q}_0(t) = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + D(T)c_x(t, 0), \quad (1.5)$$

$$\dot{q}_\ell(t) = \mu s(T)p_\ell(t) - b(T)q_\ell^2(t) - D(T)c_x(t, \ell), \quad (1.6)$$

$$b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}, \quad s(T) = s_0 \exp\{-E_s/[RT]\}.$$

Здесь: $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$ — граничные объемные концентрации диффундирующего атомарного водорода; $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ — концентрации на поверхностях мембраны ($x = 0, \ell$); $g(T)$ — параметр локального равновесия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме; μ — кинетический коэффициент; $s(T)$ — коэффициент, отражающий тот

факт, что только малая часть «налетающего» водорода окажется в форме атомов на поверхности материала (для краткости иногда будем называть s коэффициентом прилипания, имея однако в виду, что он характеризует итог общего процесса физадсорбции-диссоциации-хемосорбции молекулярного газа в атомы на поверхности); $p_0(t)$, $p_\ell(t)$ — давления газа (H_2) с соответствующих сторон мембраны; $b(T)$ — коэффициент десорбции.

Поясним несколько подробнее смысл соотношений (1.3)–(1.6). Начальное условие (1.3) определяется начальным насыщением мембраны водородом. Если перед началом эксперимента мембрана обезводорожена, то $\bar{c}(x) = \bar{z}(x) = 0$. Соотношения (1.4) означают, что объемные приповерхностные концентрации $c_0(t)$, $c_\ell(t)$ пропорционально «отслеживают» текущие концентрации $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ на поверхности, скорость растворения относительно велика. Наконец, рассмотрим баланс потоков (1.5), (1.6). Производные слева отражают возможность накопления на поверхности. Чем больше внешнее давление газообразного водорода, тем больше атомов в единицу времени попадает на единичную площадку поверхности (первые слагаемые в правых частях). Вторые слагаемые означают, что часть атомов, оказавшихся на поверхности, снова соединяются в молекулы водорода и покидают поверхность (десорбционный поток). Квадратичность закона десорбции, характерная для водорода вне экстремальных условий, в дальнейших формальных математических выкладках не принципиальна. Последние слагаемые в правых частях (1.5) и (1.6) соответствуют притоку или оттоку атомов водорода к поверхности за счет диффузии в объеме.

В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет будем вести в атомах: $[c] = 1/\text{см}^3$, $[q] = 1/\text{см}^2$, $[Dc_x] = [J] = 1/\text{см}^2\text{s}$ ($J \equiv bq^2$). В терминах кинетической теории газов величина μp определяет число частиц (в данном случае молекул H_2), соударяющихся с единичной площадкой поверхности в единицу времени. Но за счет безразмерного множителя s удобно в дальнейшем воспринимать слагаемое $\mu s p$ как плотность потока атомов, оседающих на поверхности. Это интегральный показатель, без разделения процесса на стадии физадсорбции, диссоциации молекулы на атомы, хемосорбции.

Задача в рассматриваемой общей постановке состоит в математическом обосновании модели и разработке на основе экспериментальной базы, кратко представленной далее, математического обеспечения, позволяющего определять зависимости $D(T)$, $a_i(T)$, $g(T)$, $s(T)$, $b(T)$. В контексте задач параметрической идентификации по экспериментальным данным необходимо избегать излишнего дробления на стадии и воспринимать параметры модели как интегральные (эффективные) показатели. Теоретические оценки их значений (скажем, для металлов) являются возможными на-

чальными приближениями, если учесть наличие примесей, окислов и других слабоконтролируемых обстоятельств производства конкретной партии материала и условий эксперимента. Численные значения параметров, относящихся к поверхностным процессам, могут оказаться существенно различными для различных частей общей поверхности образца. Для определенности зависимость коэффициентов от температуры считаем аррениусовской. Это отражает общую закономерность насыщения по мере нагрева. Показатели в экспонентах называем энергиями активации, хотя они могут быть линейными комбинациями энергий активаций и теплот более элементарных стадий процессов и иметь разный знак. Детально обсуждать границы применимости модели не будем, у нее своя ниша в спектре исследований [16, 18, 21–23, 44, 48, 55, 68, 85, 91, 92, 102, 103, 107, 128, 137, 138, 153, 161, 167].

Замечание 1. Давления и концентрации считаем относительно малыми. При необходимости можно ввести в рассмотрение зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Наиболее распространенный вариант [23, 48]: в уравнении диффузии (1.1) слагаемое Dc_{xx} заменяют на

$$\partial_x(D \partial_x c(t, x)), \quad D = D(T, c) = D(T)(1 + \alpha c).$$

Здесь и в дальнейшем, когда это удобно, в обозначениях частных производных помимо индекса (переменной дифференцирования) будем использовать символ ∂ : ∂_x , $\partial_x^2 = \partial_{xx}$. Различия в количестве аргументов позволяет не добавлять новые обозначения: $D(T, c)$, $D(T)$. Учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации в форме так называемого термодинамического множителя $(1 + \alpha c)$ является одним из возможных вариантов наряду, например, с экспоненциальным представлением $D = D(T, c) = D(T) \exp\{\alpha c\}$. Параметр α термодинамического множителя может иметь разные знаки (при малых концентрациях он положителен) [23, 48]. Обычно значение α таково, что применима техника метода малого параметра. Если ограничиться прямыми задачами, то нетрудно дополнительно учесть неравномерность прогрева пластины, эффекты термодиффузии и переноса тепла диффундирующими частицами — эта тематика достаточно подробно представлена в литературе по тепломассопереносу.

Замечание 2. Модель (1.4) быстрого растворения (локального равновесия) на поверхности получается из более общих соотношений баланса потоков

$$k^-(T)q_0(t) - k^+(T)c_0(t) = -D(T)c_x(t, 0),$$

$$k^-(T)q_\ell(t) - k^+(T)c_\ell(t) = D(T)c_x(t, \ell).$$

Коэффициенты k^- , k^+ характеризуют интенсивность процессов растворения в объеме и выхода на поверхность. Если эти процессы в рассматри-

ваемом диапазоне температур существенно быстрее диффузии, то, полагая в относительном масштабе $Dc_x \approx 0$, получаем соотношение (1.4) с $g = k^-/k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k^-} \approx E_{k^+}$), то $g(T)$ слабо зависит от температуры. Формально можно записать аррениусовскую зависимость $g(T) = g_0 \exp\{-E_g/[RT]\}$, $E_g = E_{k^-} - E_{k^+}$, но «энергия активации» E_g не обязательно положительна. Дополнительно можно учитывать степени заполнения поверхности и насыщенности объема:

$$k^-(T)[1 - c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1}]q_{0,\ell}(t) - \\ - k^+(T)[1 - q_{0,\ell}(t)q_{\max}^{-1}]c_{0,\ell}(t) = \mp D(T)c_x|_{x=0,\ell}.$$

Наличие «порогового» множителя $(1 - c/c_{\max})$ приводит к следующему. Если концентрация c в приповерхностном объеме близка к максимально возможной, то растворение практически прекращается. Аналогично интерпретируется другой множитель, где величина $\theta(t) = q(t)/q_{\max}$ означает степень заполнения поверхности. В балансовых уравнениях (1.5), (1.6) можно моделировать плотность потока адсорбции атомов H (диссоциативной хемосорбции водорода на поверхности) выражением $\mu s(T)p(t)(1 - \theta(t))^2$. Но в диапазоне малых концентраций $\theta \ll 1$, что согласовано с квадратичной десорбцией, линейностью уравнения диффузии, $D \neq D(c)$. Зависимостью кинетической константы от температуры ($\mu = (2\pi mkT)^{-1/2} \propto 1/\sqrt{T}$ [23]) обычно пренебрегают на фоне экспоненты в формуле для $s(T)$.

Замечание 3. Не для всех материалов целесообразно придавать особую роль поверхности. В случае высокой степени пористости («рыхлости») разумно уравнения (1.4)–(1.6) заменить граничными условиями III рода:

$$\mu s(T)p_{0,\ell}(t) - b(T)c_{0,\ell}^2(t) = \mp D(T)c_x|_{x=0,\ell}. \quad (1.7)$$

Объемная десорбция происходит по квадратичному закону, поскольку молекула водорода образуется из двух атомов. Атомарная составляющая потока становится заметной лишь при очень высоких температурах. Плотность потока абсорбции μsr (в тонкий приповерхностный слой) пропорциональна (s) давлению молекулярного водорода снаружи. Формально (1.7) получается из уравнений (1.5), (1.6) при малой скорости накопления на поверхности ($\dot{q} \approx 0$). Коэффициент десорбции обозначается одной буквой, хотя в (1.7) и (1.5), (1.6) это разные величины (включая размерность). Их согласованность понимаем в смысле $b_{\text{surface}} = g^2 b_{\text{volume}}$. Еще раз подчеркнем условность терминологии. В [68] приводится более обстоятельный анализ различных стадий перехода водорода из твердого раствора в металле в газ. С учетом итогового «усреднения», коэффициент b в условии (1.7) является *эффективным коэффициентом рекомбинации*.

Учет пористости материала. Выше дефекты считались точечными, равномерно распределенными. В уравнении диффузии это приводит к появлению слагаемых типа «источники-стоки». Это позволяет интегрально оценивать влияние различного рода ловушек. Большое число работ посвящено исследованию влияния геометрии дефектов. Например, в [68] представлена модель переноса водорода в пористом материале. В качестве приложения рассмотрена водородопроницаемость пористого фольфрама. Поры считаются настолько большими, что накапливающийся в них водород является газообразным и приходится оперировать параметром давления H_2 в порах. Рассмотрим другую прикладную задачу, связанную с проблемой накопления и хранения водорода. Одними из перспективных материалов в этом отношении являются металлоорганические структуры (metal-organic frameworks, MOF) [91, 128, 170]. Приведем подходящую модель для частного случая. Канал переноса (диффузии) молекул H_2 — система мелких пор, соизмеримых с размерами молекулы. Большие поры изолированы в том смысле, что молекула H_2 не может попасть сразу из одной большой поры в другую. Поэтому систему больших пор считаем ловушками-накопителями. Вместе с тем, они относительно малы (несколько десятков Å в диаметре).

Образец является двухслойной пластиной из подложки и исследуемого материала. Образец насыщается водородом при комнатной температуре и медленно охлаждается до криогенной температуры. После установления равновесия происходит в режиме вакуумирования медленный нагрев со стороны подложки, с помощью масс-спектрометра регистрируется выходной десорбционный поток водорода. Пренебрегаем торцами и считаем подложку практически непроницаемой для молекул водорода со стороны слоя MOF. Обозначим через S площадь одной стороны поверхности. По толщине слоя MOF выделим отрезок $[x, x + dx]$ и рассмотрим элемент объема $dV = Sdx$. В дальнейшем по контексту под S , V понимаем как сами геометрические фигуры, так и численные значения их площади и объема. Введем обозначения, следуя [68]: n_p — концентрация больших пор, $[n_p] = 1/\text{cm}^3$; V_p — объем поры; S_p — ее площадь поверхности. В силу регулярности структуры MOF эти величины являются константами в образце. Тогда $n_p V_p$ — объем пор в единичном кубике, т. е. численно это объемная доля пор в материале. Эта безразмерная величина называется пористостью. Обозначим ее $\eta = n_p V_p$. Величина $n_p S_p$ имеет смысл общей поверхности пор в единице объема. Эту объемную плотность поверхности обозначим \tilde{S} .

Перейдем к уравнениям материального баланса. Объем dV разбивается на две части: ηdV — объем пор, $(1 - \eta)dV$ — объем, в котором осуществляется диффузионный перенос (система мелких пор). Обозначим через J_p^+ плотность потока молекул H_2 из поры: столько молекул пересекает еди-

ничную площадку сферы большой поры изнутри в единицу времени. Аналогично определяем величину J_p^- — это плотность встречного потока диффундирующего водорода, попавшего в пору-накопитель. Через $c(t, x)$ обозначим концентрацию диффундирующего H_2 в системе мелких пор (в канале переноса) в момент времени t на глубине x по толщине слоя MOF.

Далее в выкладках опускаем бесконечно малые $o(\Delta t)$, $o(\Delta x)$ в силу последующего предельного перехода $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta x \rightarrow 0$. Запишем изменение количества молекул H_2 в объеме $(1 - \eta)dV$ в единицу времени (скорость): $(1 - \eta)dV \Delta c / \Delta t \rightarrow \partial_t c(t, x)(1 - \eta)dV$ ($\Delta t \rightarrow 0$). Найдем выражение этой величины через баланс потоков. Площадь плоского сечения равна S . Саму геометрическую фигуру и ее площадь для простоты обозначаем одним символом. Сечение делится на две части: S_d — через эту площадь идет диффузия, $(S - S_d)$ — общая площадь кругов, являющихся сечениями крупных пор. Для численного значения S_d имеем $S_d = (1 - \eta)dV/dx = (1 - \eta)S$. Через плоское сечение с координатой x (по толщине слоя MOF) входит диффузионный поток H_2 плотности $-(D\partial c/\partial x)|_x$, а через сечение $x + \Delta x$ выходной поток имеет плотность $-(D\partial c/\partial x)|_{x+\Delta x}$. Умножив упомянутые плотности на S_d , получим потоки H_2 по каналу мелких пор сквозь сечения x и $x + \Delta x$. Разность $-D\partial c/\partial x|_x S_d - (-D\partial c/\partial x|_{x+\Delta x}) S_d$ определяет изменение количества молекул H_2 в объеме dV в единицу времени за счет диффузии. Кроме того, молекулы водорода попадают в диффузионный канал переноса из больших пор и захватываются обратно из канала мелких пор. Дисбаланс этих двух встречных потоков равен $(J_p^+ - J_p^-)S_p n_p S dx$. Здесь $n_p S dx$ — общее количество больших пор в объеме $dV = S dx$, так что $S_p n_p S dx = \tilde{S} dV$ — это общая поверхность больших пор в объеме dV . Для MOF $\tilde{S} \gg 1$.

Составляем материальный баланс молекул водорода в объеме канала диффузии $(1 - \eta)dV = (1 - \eta)S dx$ (с учетом $\Delta t = dt \rightarrow 0$, $\Delta x = dx \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} S_d dx &= \frac{\partial c}{\partial t}(t, x)(1 - \eta)dV = \\ &= \left[\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x+\Delta x} - \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_x \right] S_d + (J_p^+ - J_p^-) \underbrace{\tilde{S}}_{S_p n_p} \underbrace{dV}_{S dx}. \end{aligned}$$

Подставим $S_d = (1 - \eta)S$, поделим на $dV = S dx$ и устремим dx к нулю:

$$(1 - \eta) \frac{\partial c}{\partial t} = (1 - \eta) \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + (J_p^+ - J_p^-) \tilde{S}, \quad \tilde{S} \equiv n_p S_p.$$

Поделив дополнительно на $(1 - \eta)$, окончательно получаем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \right) + (J_p^+ - J_p^-) \frac{\tilde{S}}{1 - \eta}, \quad T = T(t, x).$$

Аналогичным образом составляем материальный баланс для объема ηdV , занятого большими порами (w – концентрация H_2 в них):

$$\eta \frac{\partial w}{\partial t} = -(J_p^+ - J_p^-) \tilde{S} \Rightarrow \frac{\partial w}{\partial t} = -(J_p^+ - J_p^-) \frac{\tilde{S}}{\eta}.$$

Модель плотностей потоков J_p^\pm сквозь поверхность больших пор:

$$J_p^+ = k^+(T)w(t, x)[1 - c(t, x)c_{\max}^{-1}], \quad J_p^- = k^-(T)c(t, x)[1 - w(t, x)w_{\max}^{-1}].$$

Величина $\theta^+ = c/c_{\max}$ имеет смысл степени насыщения канала диффузии. Чем больше концентрация в больших порах и меньше степень насыщения малых пор, тем больше плотность выходного потока молекул H_2 из поры-ловушки в канал диффузии. Соответствующий коэффициент пропорциональности k^+ зависит от текущей температуры T . Аналогично интерпретируется выражение J_p^- для плотности встречного потока в поры-накопители.

Подчеркнем, что в уравнения переноса входит не только пористость материала η , но и объемная плотность поверхности больших пор \tilde{S} . При одной и той же пористости величина \tilde{S} для MOF может варьироваться в широких пределах. Перенос тепла диффундирующими молекулами (эффект Дюфо) и термодиффузию (эффект Соре) считаем второстепенными.

Перейдем к *граничным условиям*. Подложка практически непроницаема со стороны MOF: $\partial_x c(t, 0) = 0$, $t \geq 0$. Значение $x = 0$ соответствует началу слоя MOF, $t = 0$ — началу нагрева образца в вакууме. Выходная сторона слоя MOF обращена в вакуум и вследствие пористости материала имеет изрезанный вид. Можно ввести параметр σ шероховатости поверхности [68], равный отношению «истинной» площади поверхности к геометрической. Но численно значение σ оценить трудно. Поступим по-другому. Выделим тонкий приповерхностный слой толщины ℓ , который в силу изрезанности существенно отличается по физико-химическим свойствам от регулярных внутренних слоев общей толщины L ($\ell \ll L$). Кроме того, в процессе изготовления материала, подготовки и проведения эксперимента неизбежно появление микропримесей и окислов на поверхности. Фактически этот слой является несколько иным материалом по сравнению с объемным. Внешний слой обладает накопительным потенциалом: молекула H_2 имеет дополнительную возможность зацепиться за неровности поверхности. Рассмотрим сечение $x = L$. Площадь этого сечения равна S . Из объема подходит диффузионный поток $-S_d D(T) \partial_x c|_L$. Молекулы H_2 могут не сразу десорбироваться, а предварительно «растекаться» в поперечном направлении. Таким образом, десорбция в вакуум идет «сквозь окно» площади S . Выделенный иррегулярный внешний слой настолько мал, что в его пределах объемная концентрация молекул водорода практически не

меняется по толщине $x \in [L, L + \ell]$. Обозначим ее $c_\ell(t)$. Поскольку имеем дело с физической адсорбцией (абсорбцией в ℓ -слое), то плотность потока десорбции моделируем реакцией первого порядка: $b(T)c_\ell(t)$. Эффективный коэффициент десорбции b имеет размерность скорости (см/с). Дисбаланс потоков определяет изменение концентрации в приповерхностном слое:

$$S\ell\dot{c}_\ell(t) = -S_d D(T)\partial_x c(t, L) - Sb(T)c_\ell(t).$$

Остается поделить на S и заменить отношение S_d/S на $(1 - \eta)$. В [68] в аналогичной ситуации (но в больших порах-полостях находится газ) принято $c_\ell(t) = c(t, L)$, что при $\ell \ll 1$ соответствует относительно малой поверхностной концентрации $q(t) = \ell c_\ell(t)$. Можно расширить возможности модели, полагая $c_\ell(t) = h(T)c(t, L)$ и допуская $h \gg 1$: к диффундирующему водороду добавляется водород из открытых приповерхностных пор. Обозначая $\ell h = 1/g$ формально приходим к динамическому граничному условию вида (1.5)–(1.6), пригодному и в ситуации, когда поверхностная концентрация больше объемной (при относительно низких температурах). В любом случае вместе с начальными условиями краевые задачи приобретают замкнутый вид. Если накопительный эффект пренебрежимо мал, то полагаем левую часть равной нулю и получаем граничное условие $(\eta - 1)D\partial_x c(t, L) = bc(t, L)$: сколько молекул H_2 диффузионно подошло к выходной поверхности, столько и десорбировалось за единицу времени. Можно подразумевать, что в эффективный коэффициент десорбции b «включены» как параметр h , так и шероховатость выходной поверхности. «Точность» вывода граничного условия (как, впрочем, и самого уравнения диффузии) оценивается в зависимости от цели моделирования.

Кратко остановимся на *начальных условиях*. В режиме насыщения образца следует учесть наличие внешнего давления газообразного водорода:

$$\ell\dot{c}_\ell(t) = \mu s(T)p(t) - (1 - \eta)D(T)\partial_x c(t, L) - b(T)c_\ell(t).$$

При начальной температуре эксперимента $T = \bar{T}$ установилось равновесие, поэтому все производные равны нулю: $\mu s\bar{p} = b\bar{c}_\ell$. В объеме получаем:

$$J_p^+ = J_p^- \Rightarrow k^+ \bar{w} [1 - \bar{c}/c_{\max}] = k^- \bar{c} [1 - \bar{w}/w_{\max}], \quad \bar{c}g = \bar{c}_\ell.$$

Модель позволяет однозначно определить начальные данные по цепочке $\bar{p} \rightarrow \bar{c}_\ell \rightarrow \bar{c} \rightarrow \bar{w}$. Как оценить значения c_{\max} , w_{\max} ? Рассмотрим единичный кубик с максимальным насыщением. Количество молекул H_2 в нем равно $A = \eta w_{\max} + [1 - \eta]c_{\max}$. Учтем соотношения $\eta = n_p V_p = n_p 4\pi r^3/3 = n_p S_p r/3 = \tilde{S}r/3$, где n_p — количество пор в единичном кубике, r — радиус

большой поры, S_p – площадь ее поверхности, V_p – объем, $\tilde{S} = n_p S_p$ – объемная плотность общей поверхности больших пор. Тогда получаем

$$A = w_{\max} \tilde{S} r / 3 + c_{\max} - c_{\max} \tilde{S} r / 3 = c_{\max} + \tilde{S} [w_{\max} - c_{\max}] r / 3.$$

Зафиксируем параметр \tilde{S} и будем менять r в физически реальном диапазоне. Если уменьшить r , то, чтобы сохранить значение \tilde{S} , нужно соответствующим образом увеличить количество пор. Кроме того, в более мелких порах молекуле легче удержаться, так что имеется тенденция увеличения w_{\max} с уменьшением r . Но тогда коэффициент $r[w_{\max} - c_{\max}]$ при \tilde{S} имеет тенденцию к стабилизации, слабой зависимости от r . Практически линейная зависимость $A = k_1 \tilde{S} + k_2$ ($k_i = \text{const}$) при варьировании \tilde{S} обнаружена экспериментально [170]. Тогда $k_2 = c_{\max}$, $(k_1, A) \leftrightarrow (w_{\max}, r)$. Можно ограничиться некоторыми средними значениями \tilde{c}_{\max} , \tilde{w}_{\max} или грубыми оценками по результатам полной дегазации с учетом того, что из геометрических соображений количество малых шаров (молекул H_2) по объему в большой поре радиуса r не должно превысить $4\pi r^3/3$. Если в условиях эксперимента $c \ll c_{\max}$, $w \ll w_{\max}$, что согласуется с $D \neq D(c)$, то исключаем параметры c_{\max} , w_{\max} из модели: $c/c_{\max} \approx 0$, $w/w_{\max} \approx 0$.

Теплопередача в металлоорганических каркасах происходит значительно быстрее диффузии. Поэтому вместо распределенного уравнения теплопроводности целесообразно оперировать квазистационарами. Если в уравнении теплопроводности $\nu \partial_t T = \lambda \partial_{xx} T$ считать изменения по времени медленными, то в относительном масштабе получаем $\partial_t T \approx 0$ и линейную зависимость $T = \alpha x + \beta$. С течением времени квазистационар перестраивается: $T(t, x) = \alpha(t)x + \beta(t)$. На границе слоев два линейных квазистационара стыкуются с изломом из-за различных коэффициентов теплопроводности. Температура эксперимента низка, так что тепловым излучением в вакуум, по-видимому, можно пренебречь. Дальнейшая детализация зависит от набора теплофизических измерений в эксперименте. Для достаточно тонкого образца для начала можно принять, что прогрев равномерный.

Изложенное следует воспринимать лишь как один из вариантов модели. Различных MOF синтезировано уже более тысячи и говорить о достаточно общей модели не приходится. Приведем одну из модификаций представленной модели с учетом необходимости решать обратную задачу параметрической идентификации. Это приводит к необходимости учета лимитирующих факторов минимальным набором неизвестных априори параметров. Коэффициенты имеют смысл обобщенных (интегральных, эффективных) показателей переноса водорода в слое MOF. В частности, диффузию не разделяем на молекулярную и кнудсеновскую, считая $D = D_{\text{eff}}$. Рассмотрим MOF со следующими свойствами. Имеется две системы пор: большие

($\approx 10\text{\AA}$) и малые ($\approx 5\text{\AA}$). Грубо диаметр молекулы водорода $\approx 3\text{\AA}$. Система больших пор взаимосвязана и является каналом диффузионного переноса (диффузионного в формальном «фииковском» смысле: поток пропорционален градиенту концентрации). Большие поры имеют кубическую форму, малые являются «треугольными карманами» в вершинах куба. Геометрическая и химическая структура каркаса малых пор позволяет считать их ловушками водорода. В «щели» при наличии ионов металла молекула H_2 связана с каркасом значительно сильнее, чем в большой поре. Пор огромное число, так что для анализа макропереноса следует ввести подходящие макропараметры. Ограничимся лишь двумя геометрическим характеристиками: пористость η и удельная поверхность \tilde{S} ($[\cdot] = \text{cm}^2/\text{cm}^3 = 1/\text{cm}$). Общий баланс подкачки водорода из ловушек в процессе равномерного монотонного (обычно линейного) нагрева $T = T(t)$ моделируем соотношением $J_p^+ - J_p^- = a(T)w(t)$ ($[a] = \text{cm/s}$), где $w(t)$ — концентрация в объеме малых пор. Из материального баланса получаем:

$$(1 - \eta) \frac{\partial c}{\partial t} = (1 - \eta) D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(T)w(t)\tilde{S}, \quad \eta \frac{dw}{dt} = -a(T)w(t)\tilde{S}.$$

После интегрирования второго линейного обыкновенного уравнения получаем одно дифференциальное уравнение для $c(t, x)$. Начальное насыщение по постановке ТДС-равномерно: $c(0, x) = \bar{c}$, $w(0) = \bar{w}$, $x \in [0, L]$. Пренебрегая накоплением на выходе, принимаем граничные условия $\partial_x c(t, 0) = 0$, $(\eta - 1)D\partial_x c(t, L) = bc(t, L)$. Ловушки, обращенные в вакуум ($x = L$), опустошились при $t < t_0 \ll 1$. Неизвестные значения D_0 , E_D , a_0 , E_a , b_0 , E_b оцениваются по плотности десорбции $J(t) = b(T(t))c(t, L)$, часто известной лишь в относительных единицах (J/J_{\max}). Подробнее методы измерений обсудим ниже. Для первого приближения (D_0 , E_D , \bar{a}) можно принять

$$a = 0, \quad T < T_{\text{crit}}, \quad a = \bar{a} > 0, \quad T \geq T_{\text{crit}}, \quad c(t, L) = 0, \quad J = (\eta - 1)D\partial_x c(t, L).$$

При необходимости нетрудно учесть в форме ловушки определенной емкости возможное существенное накопление водорода на границе с подложкой. На этом завершим описание частной модели с учетом пористости.

Влияние дефектов защитных покрытий. Чтобы предотвратить проникновение водорода (его изотопов) в конструкционные материалы используют защитные покрытия. Актуален анализ влияния дефектов таких покрытий [68, 173]. Даже незначительное их количество способно снижать эффективность защиты в десятки и сотни раз. В качестве модельной можно рассмотреть следующую задачу. Перегородка трубопровода со стороны, контактирующей с водородом, покрыта защитной пленкой, имеющей «пробоину». Объектом исследования может послужить радиально симметричная краевая задача с нелинейными динамическими граничными условиями

(систему обозначений сохраняем прежней, подробнее см. § 7):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right], \quad r \in (0, L), \quad z \in (0, H), \quad t \in (0, t_*),$$

$$\frac{\partial q_0}{\partial t} = \mu s(T)p(t) - b(T)q_0^2(t, r) + D(T) \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad r \in [0, r_0],$$

$$\frac{\partial q_H}{\partial t} = -b(T)q_H^2(t, r) - D(T) \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=H}, \quad r \in [0, L], \quad t \geq 0,$$

$$q_0(t, r) = g(T)c(t, r, 0), \quad q_H(t, r) = g(T)c(t, r, H),$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(t, r, 0) = 0, \quad r \in (r_0, L], \quad t \geq 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial r}(t, L, z) = 0, \quad z \in [0, H], \quad t \geq 0,$$

$$c(0, r, z) = 0, \quad r \in [0, L], \quad z \in [0, H].$$

Выходной поток десорбции водорода определяется как

$$J(t) = \int_0^L b(T)q_H^2(t, r) 2\pi r dr \quad (p(t) = \bar{p}_0 = \text{const} \Rightarrow J \approx \text{const}, t \geq t_*).$$

Вместо условия быстрого растворения $q = gc$ на (небоковой) поверхности можно принять более детализированную модель баланса потоков:

$$k^-(T)[1 - c(t, r, 0)c_{\max}^{-1}]q_0 - k^+(T)[1 - q_0q_{\max}^{-1}]c(t, r, 0) = -D(T)c_z|_{z=0},$$

$$k^-(T)[1 - c(t, r, H)c_{\max}^{-1}]q_H - k^+(T)[1 - q_Hq_{\max}^{-1}]c(t, r, H) = D(T)c_z|_{z=H}.$$

Знакомство со специальной литературой (даже в упомянутом минимальном объеме) показывает, что для такого «элементарного» элемента как водород имеется труднообозримое разнообразие моделей взаимодействия с твердым телом в зависимости от поставленных целей и задач. В экспериментах, описанных в следующем пункте, как правило, лимитируют лишь несколько основных факторов. Уровень ошибок оценивается в пределах одного-двух десятков процентов. Поэтому для определенности остановимся более подробно на модели (1.1)–(1.6), которая является достаточно содержательной математически и имеет свою физическую нишу. Модель нацелена на задачи, в которых необходимо учесть поверхностные процессы: защитные покрытия, пленки, или даже стенки, когда для больших времен желательно поменьше писать нулей в граничных условиях.

В заключение текущего пункта приведем некоторые общие соображения. Зафиксируем, для примера, параметры и набор решений краевой задачи (численное решение прямой задачи не является проблемой). А теперь, как это часто делается в условиях вакуумирования, примем нулевые значения для граничных концентраций. Результат по итогам обработки «экспериментальных кривых» (полученных в силу уравнений (1.1)–(1.6)) будет следующим: коэффициент диффузии зависит от концентрации, а по температуре неаррениусовский. К тому же, не существует одинаковых образцов и условий эксперимента. Так что следует критически относиться к неизбежным дискуссиям, «сенсациям и опровержениям». В частности, целесообразно уточнять, как надежно «измеренный» коэффициент на самом деле вычислялся: по какой модели и каким методом. Множество коэффициентов с одним и тем же названием обычно содержит более одного элемента.

1.2. Методика экспериментов и модель измерений

Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) [48]. В камеру с лентой из исследуемого металла или сплава подается водород в газовой фазе при сравнительно большом давлении. Лента нагревается электрическим током с целью увеличения скорости сорбции. После того как образец поглотит достаточное количество водорода (до состояния равновесного насыщения), он быстро охлаждается (отключается ток нагрева). При этом резко падают скорости физико-химических процессов и значительное количество водорода остается в образце (в частности, в различных рода ловушках). В режиме последующего вакуумирования камеры лента снова нагревается. Закон нагрева $T(t)$ может варьироваться в широких пределах. С помощью масс-спектрометра измеряется давление молекулярного водорода в вакуумной камере, обусловленное десорбционным потоком с поверхности (плотность потока десорбции обозначим через $J(t)$):

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} d\tau, \quad J(t) = b(t)q^2(t). \quad (1.8)$$

Здесь и далее для упрощения обозначений примем сокращенную запись (знак тождества трактуется как равенство по определению):

$$b(t) \equiv b(T(t)), \quad g(t) \equiv g(T(t)), \quad D(t) \equiv D(T(t)), \quad a_i(t) \equiv a_i(T(t)), \quad s(t) \equiv s(T(t)).$$

Для метода ТДС выполнены условия симметрии:

$$p(t) = p_0(t) = p_\ell(t), \quad q(t) = q_0(t) = q_\ell(t), \quad c_0(t) = c_\ell(t), \quad (1.9)$$

$$D(t)c_x(t, 0) = -D(t)c_x(t, \ell), \quad \bar{c}(x) = \bar{c}(\ell - x), \quad \bar{z}(x) = \bar{z}(\ell - x).$$

Константа θ_1 зависит от площади поверхности ленты S ($\theta_1 = S\theta_2$), θ_0 и θ_2 определяются конкретными характеристиками экспериментальной установки, в частности, объемом камеры V и скоростью откачки вакуумной системы v ($\theta_0 = V/v$). Выбор модели измерений (1.8) обусловлен опытом: впрыск порции водорода в камеру (δ -импульс) приводит к резкому скачку давления с последующим экспоненциальным затуханием. Уравнение (1.8) является классическим в теории измерений. Специфику задачи отражает функция $J(t)$. В дифференциальной форме $J(t) = (p(t)/\theta_0 + \dot{p}(t))/\theta_1$.

Если дожидаться равновесного предварительного насыщения, то в начальный момент времени ($t = 0$), определяемый повторным нагревом,

$$c(0, x) = \bar{c} = \text{const}, \quad z(0, x) = \bar{z} = \text{const}, \quad x \in [0, \ell].$$

Значения \bar{c} , \bar{z} априори неизвестны. Но в силу уравнений диффузии с обратимым захватом (1.1), (1.2) они при $t = 0$ ($T = T(0)$) связаны соотношением $a_1\bar{c} = a_2\bar{z}$. Время t_* окончания эксперимента определим условием

$$p(t) \approx 0, \quad t \geq t_*, \quad c(t_*, x) = z(t_*, x) = 0, \quad x \in [0, \ell].$$

Какой бы глубокий вакуум ни создавался, наличие давления и взаимодействие с ловушками приводит к тому, что часть водорода останется в образце даже при очень большом значении t_* . Так что здесь и далее подобные равенства следует понимать в асимптотическом смысле. Это согласуется и с линейностью уравнений (1.1), (1.2). Относительно ничтожной частью газа пренебрегают. Скорость нагрева должна быть достаточно высокой, а время t_* не слишком велико. Подобные детали регулируются в эксперименте.

Замечание 4. При медленном нагреве обычно пренебрегают производной давления $\dot{p}(t)$: $J(t) = \theta p(t) = p(t)/(\theta_0\theta_1)$. Коэффициент $\theta = 1/(\theta_0\theta_1)$ определяется по результатам калибровки прибора. Если точность оценивания θ недостаточна, приходится оперировать измерениями лишь в относительных единицах (приближенно известно только отношение $J(t)/J_{\max}$).

Метод проницаемости [48]. С входной стороны безводороженной и нагретой до фиксированной температуры \bar{T} мембраны (перегородки вакуумной камеры) скачкообразно создается относительно высокое постоянное давление молекулярного водорода \bar{p}_0 . С выходной стороны в режиме постоянной откачки водорода измеряется давление в соответствии с моделью (1.8), в которой следует заменить p, q на p_ℓ, q_ℓ . Условия симметрии (1.9) отсутствуют, $c(0, x) = \bar{c}(x) = 0$, $z(0, x) = \bar{z}(x) = 0$, $x \in [0, \ell]$. Время окончания эксперимента t_* определим временем относительного установления выходных давления и потока: $p_\ell(t) = \text{const}$, $J(t) = \text{const}$, $t \geq t_*$. Нецелесообразно варьировать температуру во времени из-за искажения, вызванного (де)сорбцией водорода соприкасающимися с мембраной стенками камеры.

Метод концентрационных импульсов (МКИ) [102, 107]. С входной стороны нагретой до температуры $T(t) = \bar{T}$ мембраны (перегородки вакуумной камеры) из исследуемого материала создается давление водорода в газовой фазе $p_0(t) = \bar{p} = \text{const}$. С выходной стороны производится постоянная откачка газа вакуумной системой. Через некоторое время устанавливается стационарный выходной поток водорода $\bar{J} = \text{const}$. Затем на входе периодически включается и выключается диссоциатор (вольфрамовая нить накаливания). Это позволяет в подповерхностном слое создавать практически прямоугольные импульсы концентрации растворенного водорода. Период подбирается так, чтобы при выключении диссоциатора выходной поток газа успевал падать до уровня \bar{J} , а при включенном — монотонно возрастая, выходить на горизонтальную асимптоту ($J \approx \bar{J}_h = \text{const} > \bar{J}$). Таким образом, период достаточно велик. Если проникающий поток недостаточен, вместо нити накаливания используется тлеющий разряд, экспериментальные возможности МКИ достаточно разнообразны [102, 103, 105, 107].

Периодическое включение диссоциатора на входе, резко повышающего скорость проникновения водорода в объем мембраны, приводит в первом приближении к ступенчатой подповерхностной концентрации:

$$c_0(t) = c(t, 0) = Q_0 + (-1)^k Q_1, \quad t \in (k\pi/\omega, (k+1)\pi/\omega), \quad (1.10)$$

$$k = 0, 1, \dots, \quad Q_0 > 0, \quad Q_1 > 0, \quad Q_0 - Q_1 > 0,$$

$$\begin{aligned} c_0(t) &= Q_0 - iQ_1 \sum_{n=\pm 1, \pm 3, \dots} 2(n\pi)^{-1} \exp(in\omega t) = \\ &= Q_0 + Q_1 \sum_{n=1, 3, \dots} 4(n\pi)^{-1} \sin(n\omega t). \end{aligned}$$

В дальнейшем удобно использовать комплексную форму рядов Фурье. Моментам времени $k\pi/\omega$ соответствуют относительно быстрые переходные процессы, которые в первом приближении не учитываются. Изменения концентрации $c_0(t)$ считаются практически скачкообразными. Для этого частота ω выбирается малой. Прямое измерение концентрации весьма затруднительно. Поэтому, зная характер изменения входной концентрации (1.10), считаем величины Q_0, Q_1 заранее неизвестными. Когда включен диссоциатор, динамическое уравнение (1.5) для входной концентрации $c_0(t)$ не используем — оно для контакта поверхности с молекулярным водородом. Модель (1.10) можно использовать «наполовину»: на полупериодах с включенным диссоциатором полагаем $c_0 = Q_0 + Q_1$, а на остальных полупериодах (если спад концентрации c_0 нельзя считать скачком) используем уравнения (1.4), (1.5) с начальными данными $q_0 = (Q_0 + Q_1)/g$. Выбор варианта определяется материалом и условиями эксперимента.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ С ДИНАМИЧЕСКИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ

Перейдем к вопросам математической корректности модели, доказательствам существования и единственности решений краевых задач. В терминологии следуем в основном [60]. Остановимся подробнее на краевой задаче для метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Изменения для других экспериментальных методов не являются принципиальными.

2.1. Разрешимость краевой задачи ТДС

После интегрирования линейного уравнения (1.2) система (1.1), (1.2) преобразуется в интегро-дифференциальное уравнение с частными производными. На границе с учетом соотношений (1.8), (1.9) получаем динамические условия: нелинейные интегро-дифференциальные уравнения, содержащие диффузионные потоки к поверхности мембраны. Непротиворечивость такой модели следует доказать. Уравнения (1.1)–(1.6) можно рассматривать безотносительно к измерениям (1.8) и экспериментальным методам, считая $p_0(t)$, $p_\ell(t)$ заданными функциями времени. Выкладки лишь упростятся. Учет того, что $p_0(t)$ и (или) $p_\ell(t)$ могут содержать обратную связь, делает задачу более содержательной. Поэтому сразу будем рассматривать полную модель с учетом «экспериментального вмешательства» в (1.1)–(1.6).

Предполагаем, что $T \in C^1[0, t_*]$, $0 < T^- \leq T(t) \leq T^+$, $\mu = \text{const}$. При необходимости можно учесть зависимость от времени $\mu(t) \equiv \mu(T(t))$, заменив в выкладках $\mu s(t)$ на функцию $S(t) = \mu(t)s(t)$. Зависимость коэффициентов от температуры аррениусовская (что непринципиально): $D(t) \equiv D(T(t)) = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}, \dots$ Начальные концентрации постоянны: $c(0, x) = \bar{c}$, $z(0, x) = \bar{z}$, $x \in [0, \ell]$, хотя ниже достаточно определенной гладкости и симметричности $\bar{c}(x) = \bar{c}(\ell - x)$, $\bar{z}(x) = \bar{z}(\ell - x)$.

Проинтегрируем линейное уравнение (1.2) при фиксированном x :

$$z(t, x) = \exp\left\{-\int_0^t a_2(s) ds\right\} \bar{z} + \int_0^t \exp\left\{\int_t^\tau a_2(s) ds\right\} a_1(\tau) c(\tau, x) d\tau.$$

После подстановки в (1.1) получаем в области $\{(t, x)\} = Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$ интегро-дифференциальное уравнение диффузии с обратимым захватом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1(t) c(t, x) + a_2(t) \exp\left\{-\int_0^t a_2(s) ds\right\} \bar{z} + \\ + a_2(t) \int_0^t \exp\left\{\int_t^\tau a_2(s) ds\right\} a_1(\tau) c(\tau, x) d\tau. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В дальнейшем обычно используем сокращенную запись $Q_* \equiv Q_{t_*}$.

Замечание 1. Операция пока проделана формально, поскольку аналитические свойства $c(t, x)$ уточнены ниже. Изложение будем вести в терминах обобщенных решений [60]. Покажем, что $c \in H^{1,2}(Q_*)$, т.е. функция $c \in L_2(Q_*)$ имеет обобщенные производные $c_t, c_x, c_{xx} \in L_2(Q_*)$. Тогда функция $z(t, x)$, определенная интегральной формулой, также принадлежит $H^{1,2}(Q_*)$ и является единственным решением линейного по z уравнения (1.2) с начальными данными $z(0, x) = \bar{z}$ ($\forall x \in (0, \ell)$). Имеем интегральную и дифференциальную запись одного и того же соотношения.

Начальные и граничные условия следующие:

$$\begin{aligned} c(0, x) = \bar{c}, \quad x \in [0, \ell], \quad c_0(t) = c_\ell(t) = g(t)q(t), \quad t \in [0, t_*], \\ \frac{dq}{dt} = \mu s(t) \theta_1 \int_0^t \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} b(\tau) q^2(\tau) d\tau - b(t) q^2(t) + \\ + D(t) c_x(t, 0), \quad c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell), \quad g(T(0)) q(0) = \bar{c}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Следует уточнить класс функций, в котором будем искать решение краевой задачи. Прежде всего, естественно потребовать непрерывность концентрации $c(t, x)$ в замкнутом прямоугольнике $\bar{Q}_* = [0, t_*] \times [0, \ell]$. Концепция обобщенных решений отражает тот факт, что «исходные» дифференциальные уравнения выводятся из интегральных соотношений материального баланса. Поэтому подходящим является включение $c \in H^{1,2}(Q_*)$.

В ограниченном прямоугольнике Q_* элементы $H^{1,2}(Q_*)$ равномерно непрерывны [7] и, следовательно, продолжимы по непрерывности на замыкание \bar{Q}_* . Подразумевая такое продолжение, ограничение $c \in C(\bar{Q}_*)$ считаем следствием $c \in H^{1,2}(Q_*)$. При этом следы $c(t, \cdot)$, $c(\cdot, x)$ элементов $c \in H^{1,2}$ понимаем в обычном смысле — как непрерывные функции $c(t, x)$ одного аргумента при фиксированных $t \in [0, t_*]$ или $x \in [0, \ell]$. Следы $c_x(\cdot, 0)$, $c_x(\cdot, \ell)$ являются в общем случае лишь элементами $L_2[0, t_*]$. Тогда равенство $c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell)$ понимается в смысле почти всюду на отрезке $[0, t_*]$, а в правой части уравнения для $q(t)$ имеем слагаемое из $L_2[0, t_*]$. При этом в начальный момент времени $t = 0$ должно быть $c_{0,\ell} = gq = \bar{c}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1. Решением п.в. (почти всюду) краевой задачи назовем функцию $c \in H^{1,2}(Q_*)$, удовлетворяющую уравнению диффузии (2.1) при почти всех $(t, x) \in Q_*$ и согласованным симметричным краевым условиям (2.2) в смысле теории следов. При фиксированной функции $c_x(\cdot, 0) \in L_2[0, t_*]$ решение интегро-дифференциального уравнения с начальными данными $q(0) = \bar{c}/g(T(0))$ понимается в смысле Каратеодори.

Опишем в общих чертах «путь», приводящий к решению краевой задачи (2.1)—(2.2). Фиксируем для уравнения (2.1) симметричные начальные

данные $c(0, x) = \bar{c}$ (или $c(0, x) = c(0, \ell - x)$, $x \in [0, \ell]$, в более общем случае) и граничные условия первого рода, считая функции $c_0(t) = c_\ell(t) \in H^1[0, t_*]$ заданными. Корректнее писать $c_{0,\ell} \in H^1$ или $c_{0,\ell}(\cdot) \in H^1$. Но в дальнейшем по контексту под $f(x)$ понимаем как значение функции $f \equiv f(\cdot)$ в точке x , так и саму функцию, если желательно подчеркнуть аргумент. Знак тождества здесь (по контексту) означает эквивалентность записи. Указанные вспомогательные граничные условия I рода (Дирихле) определяют симметричное решение п. в.

$$c(t, x) = c(t, \ell - x) \in H^{1,2}(Q_*),$$

для которого $c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell)$ п. в. в $(0, t_*)$. Подставим функцию времени $c_x(\cdot, 0) \in L_2[0, t_*]$ в интегро-дифференциальное уравнение в (2.2), которое введением дополнительной переменной сводится к системе двух обыкновенных дифференциальных уравнений. Пусть абсолютно непрерывное решение $q(t)$ с начальными данными $q(0)$ определено на отрезке $[0, t_*]$. Если выполнено оставшееся условие $c_0(t) = g(t)q(t)$, то модель обоснована. Таким образом, необходимо доказать, что на некотором отрезке времени $[0, t_*]$ можно проделать «замкнутый круг» и вернуться к исходным $c_0(t)$, $c_\ell(t)$. Из физических соображений необходима единственность решения.

Пусть решение п. в. существует. Укажем некоторые следствия. Поскольку $c_x(\cdot, 0) \in L_2[0, t_*]$, то решение $q(t)$ интегро-дифференциального уравнения (2.2) принадлежит $H^1[0, t_*]$ — является абсолютно непрерывной функцией на $[0, t_*]$, производная которой существует почти всюду (в классическом смысле) и принадлежит $L_2[0, t_*]$. Поэтому и $c_{0,\ell}(t) \in H^1[0, t_*]$. Кроме того, как следует из [50, с. 158], $c(t, \cdot) \in H^1[0, \ell]$ для любого $t \in [0, t_*]$, причем $c(t, \cdot)$ непрерывно зависит от t в норме $H^1[0, \ell]$. С ростом гладкости согласованных краевых условий задачи будет расти и гладкость решения.

Вспомогательные утверждения. Воспользуемся следующим результатом теории линейных краевых задач I рода [60, с. 372–375].

ТЕОРЕМА 1. *Решение п. в. краевой задачи (в прямоугольнике \bar{Q}_*)*

$$\begin{aligned} u_t &= u_{xx} + f, \quad (t, x) \in Q_*, \quad f \in L_2(Q_*), \\ u(t, 0) &= u(t, \ell) = 0, \quad u(0, \cdot) = \varphi \in \overset{\circ}{H}^1[0, \ell], \end{aligned}$$

существует, единственно и удовлетворяет неравенству

$$\|u\|_{H^{1,2}(Q_*)} \leq C(\|\varphi\|_{H^1[0, \ell]} + \|f\|_{L_2(Q_*)}),$$

в котором константа $C > 0$ не зависит от функций φ и f .

Рассмотрим в области $Q_* \equiv Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$ уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1(t) c(t, x) + \int_0^t H(t, \tau) c(\tau, x) d\tau + h(t, x), \quad (2.3)$$

$$H(t, \tau) \in C([0, t_*] \times [0, t_*]), \quad h(t, x) \in L_2(Q_*).$$

Зададим согласованные краевые условия первого рода:

$$c(0, x) = \varphi(x) \in H^1[0, \ell], \quad c_0(0) = \varphi(0), \quad c_\ell(0) = \varphi(\ell), \quad (2.4)$$

$$c(t, 0) = c_0(t), \quad c(t, \ell) = c_\ell(t), \quad c_0(t), c_\ell(t) \in H^1[0, t_*].$$

Для произвольного элемента $c \in H^{1,2}(Q_*)$ определены [60] следы

$$c(0, \cdot) \in L_2[0, \ell], \quad c(\cdot, 0), \quad c(\cdot, \ell) \in L_2[0, t_*].$$

Под решением п. в. (почти всюду) краевой задачи (2.3), (2.4) в ограниченном замкнутом прямоугольнике \overline{Q}_* понимаем такую функцию $c(\cdot, \cdot)$ из $H^{1,2} = H^{1,2}(Q_*)$, которая удовлетворяет уравнению (2.3) почти всюду в Q_* , а указанные следы принадлежат пространствам $H^1[0, \ell]$, $H^1[0, t_*]$ и подчинены краевым условиям (2.4) для заданных функций $\varphi(x)$, $c_0(t)$, $c_\ell(t)$.

ТЕОРЕМА 2. *Решение п. в. краевой задачи (2.3), (2.4) в прямоугольнике \overline{Q}_* существует, единственно и удовлетворяет неравенству*

$$\|c\|_{H^{1,2}} \leq A(\|\varphi\|_{H^1[0, \ell]} + \|h\|_{L_2} + \|c_0\|_{H^1[0, t_*]} + \|c_\ell\|_{H^1[0, t_*]}), \quad (2.5)$$

в котором константа $A > 0$ не зависит от функций φ , h , c_0 , c_ℓ .

Смысл оценки — непрерывность решения краевой задачи по входным данным. Константу A можно выбрать независимо от $t_* \in (0, t_0]$. Момент времени $t_0 > 0$ — произвольный фиксированный. Сужению граничных условий $c_0(t)$, $c_\ell(t)$ на отрезок времени $[0, \tau]$, $\tau < t_*$, и функции h на область $Q_\tau = (0, \tau) \times (0, \ell)$ соответствует сужение решения $c(t, x)$ на Q_τ .

Доказательство. Введем новую переменную $u(t, x)$:

$$c(t, x) = \exp\left\{-\int_0^t a_1 d\tau\right\} u(t, x) + \frac{1}{\ell} [xc_\ell(t) - (x - \ell)c_0(t)], \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \int_0^t \tilde{H}(t, \tau) u(\tau, x) d\tau + \tilde{h}(t, x), \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \tilde{h} = \exp\left\{\int_0^t a_1 d\tau\right\} & \left\{ h + \frac{1}{\ell} \int_0^t H(t, \tau) (xc_\ell(\tau) - (x - \ell)c_0(\tau)) d\tau \right. \\ & \left. - \ell^{-1} [x\dot{c}_\ell(t) - (x - \ell)\dot{c}_0(t)] - a_1 \ell^{-1} [xc_\ell(t) - (x - \ell)c_0(t)] \right\}. \end{aligned}$$

После монотонной замены времени $t \leftrightarrow s$,

$$s = \int_0^t D(\tau) d\tau, \quad \dot{s}(t) = D(t) > 0, \quad (2.8)$$

для $v(s, x) = u(t(s), x)$ получим краевую задачу в $Q_{s_*} = (0, s_*) \times (0, \ell)$:

$$\frac{\partial v}{\partial s}(s, x) = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}(s, x) + \int_0^s R(s, \nu) v(\nu, x) d\nu + r(s, x), \quad (2.9)$$

$$r(s, x) = D^{-1}(t(s)) \tilde{h}(t(s), x) \in L_2(Q_{s_*}), \quad s_* = s(t_*),$$

$$v(0, x) = \varphi(x) - \ell^{-1} [x c_\ell(0) - (x - \ell) c_0(0)] = \tilde{\varphi}(x) \in \mathring{H}^1[0, \ell],$$

$$R(s, \nu) \in C([0, s_*] \times [0, s_*]), \quad v(s, 0) = v(s, \ell) = 0, \quad s \in [0, s_*].$$

Рассмотрим теперь итерационную процедуру в замыкании \overline{Q}_{s_*} :

$$v^{(0)}(s, x) = 0, \quad \frac{\partial v^{(k)}}{\partial s}(s, x) = \frac{\partial^2 v^{(k)}}{\partial x^2}(s, x) + f^{(k)}(s, x), \quad (2.10)$$

$$f^{(k)}(s, x) = \int_0^s R(s, \nu) v^{(k-1)}(\nu, x) d\nu + r(s, x), \quad k \geq 1,$$

$$v^{(k)}(0, x) = \tilde{\varphi}(x) \in \mathring{H}^1[0, \ell], \quad v^{(k)}(s, 0) = v^{(k)}(s, \ell) = 0, \quad s \in [0, s_*].$$

По теореме [60, с. 372] (см. с. 153) $\forall k \geq 1$ при фиксированной функции $v^{(k-1)}$ решение п. в. $v^{(k)}(s, x) \in H^{1,2}(Q_{s_*})$ существует, единственно и

$$\|v^{(k)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} \leq A_1 \left[\|\tilde{\varphi}\|_{H^1[0, \ell]} + \|f^{(k)}\|_{L_2(Q_{s_*})} \right], \quad (2.11)$$

где константа A_1 не зависит от функций $\tilde{\varphi}, f^{(k)}$.

В оценке (2.11) момент времени s_* можно заменить на $s_0 \in (0, s_*)$, не изменяя при этом константу A_1 . Действительно, положим

$$f_0^{(k)} = f^{(k)}, \quad s \in (0, s_0), \quad f_0^{(k)} = 0, \quad s \in (s_0, s_*).$$

Соответствующее функции $f_0^{(k)}$ решение $v_0^{(k)}$ будет совпадать с $v^{(k)}$ в области $Q_{s_0} = (0, s_0) \times (0, \ell)$ как элемент пространства $H^{1,2}(Q_{s_0})$. Достаточно рассмотреть однородную краевую задачу для $v_0^{(k)} - v^{(k)}$ в области Q_{s_0} и воспользоваться оценкой типа (2.11). Следовательно, $\forall s_0 \in (0, s_*)$

$$\|v^{(k)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_0})} = \|v_0^{(k)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_0})} \leq \|v_0^{(k)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} \leq \quad (2.12)$$

$$\leq A_1 \left[\|\tilde{\varphi}\|_{H^1[0, \ell]} + \|f_0^{(k)}\|_{L_2(Q_{s_*})} \right] = A_1 \left[\|\tilde{\varphi}\|_{H^1} + \|f^{(k)}\|_{L_2(Q_{s_0})} \right].$$

Далее, для $w^{(1)} = v^{(1)}$, $w^{(k+1)} = v^{(k+1)} - v^{(k)}$, $k \geq 1$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial w^{(k+1)}}{\partial s}(s, x) &= \frac{\partial^2 w^{(k+1)}}{\partial x^2}(s, x) + g^{(k+1)}(s, x), \\ g^{(k+1)}(s, x) &= \int_0^s R(s, \nu) w^{(k)}(\nu, x) d\nu, \quad (s, x) \in Q_{s_*}, \\ w^{(k+1)}(0, x) &= 0, \quad w^{(k+1)}(s, 0) = w^{(k+1)}(s, \ell) = 0, \end{aligned}$$

$x \in [0, \ell]$, $s \in [0, s_*]$. Отсюда в силу оценки (2.12) для произвольного значения $s \in (0, s_*]$ получаем следующую цепочку неравенств:

$$\begin{aligned} \|w^{(k+1)}\|_{H^{1,2}(Q_s)}^2 &\leq A_1^2 \|g^{(k+1)}\|_{L_2(Q_s)}^2 = \\ &= A_1^2 \int_0^\ell \int_0^s \left\{ \int_0^{t_1} R(t_1, \nu) w^{(k)}(\nu, x) d\nu \right\}^2 dt_1 dx \leq \\ &\leq A_1^2 \int_0^\ell \int_0^s t_1 \int_0^{t_1} R^2(t_1, \nu) w^{(k)2}(\nu, x) d\nu dt_1 dx \leq \\ &\leq A_1^2 \bar{R}^2 \int_0^s t_1 \|w^{(k)}\|_{L_2}^2 dt_1 \leq A_2^2 \int_0^s t_1 \|w^{(k)}\|_H^2 dt_1, \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$L_2 = L_2(Q_{t_1}), \quad H = H^{1,2}(Q_{t_1}), \quad A_2 = A_1 \bar{R}, \quad \bar{R} = \max |R|.$$

Воспользуемся оценкой (2.13) многократно:

$$\begin{aligned} \|w^{(k+1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})}^2 &\leq A_2^2 \int_0^{s_*} t_1 \|w^{(k)}\|_{H^{1,2}(Q_{t_1})}^2 dt_1 \leq \\ &\leq A_2^4 \int_0^{s_*} t_1 \int_0^{t_1} t_2 \|w^{(k-1)}\|_{H^{1,2}(Q_{t_2})}^2 dt_2 dt_1 \leq \dots \leq \\ &\leq A_2^{2k} \int_0^{s_*} t_1 \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{k-1}} t_k \|w^{(1)}\|_{H^{1,2}(Q_{t_k})}^2 dt_k \dots dt_1 \leq \\ &\leq A_2^{2k} \|w^{(1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})}^2 \int_0^{s_*} t_1 \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{k-1}} t_k dt_k \dots dt_1 = \\ &= A_3^2 A_2^{2k} s_*^{2k} (2^k k!)^{-1}, \quad k \geq 1, \quad A_3 = \|w^{(1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} = \|v^{(1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Элементы $v^{(k)} \in H^{1,2}(Q_{s_*})$, $k \geq 1$, являются частичными суммами функционального ряда $w^{(1)} + w^{(2)} + w^{(3)} + \dots$, который мажорируется сходящимся числовым (достаточно воспользоваться признаком Даламбера):

$$\begin{aligned} & \|w^{(1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} + \dots + \|w^{(k+1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} + \dots \leq \\ & \leq A_3 + \dots + A_3 A_2^k s_*^k (2^k k!)^{-1/2} + \dots = A_3 A_4. \end{aligned}$$

Поэтому последовательность $v^{(k)}$ сходится к $v \in H^{1,2}(Q_{s_*})$, причем

$$\begin{aligned} v^{(0)}(s, x) = 0 & \Rightarrow f^{(1)}(s, x) = r(s, x) \Rightarrow \\ & \Rightarrow A_3 = \|v^{(1)}\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} \leq A_1 [\|\tilde{\varphi}\|_{H^1[0, \ell]} + \|r\|_{L_2(Q_{s_*})}] \Rightarrow \\ & \Rightarrow \|v\|_{H^{1,2}(Q_{s_*})} \leq A_3 A_4 \leq A_1 A_4 [\|\tilde{\varphi}\|_{H^1[0, \ell]} + \|r\|_{L_2(Q_{s_*})}]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Переходя к пределу при $k \rightarrow +\infty$ в итерациях (2.10), заключаем, что функция $v(s, x) \in H^{1,2}(Q_{s_*})$ — решение п. в. краевой задачи (2.9).

Если предположить, что существует еще одно решение $\tilde{v}(s, x)$, то для $v(s, x) - \tilde{v}(s, x)$ получаем однородную краевую задачу: $r(s, x) = 0$, $\tilde{\varphi}(x) = 0$. Из оценки (2.15) следует $v(s, x) = \tilde{v}(s, x)$ в $H^{1,2}(Q_{s_*})$. Замены переменных по формулам (2.6), (2.8) гарантируют включение $c(t, x) \in H^{1,2}(Q_{t_*})$.

Докажем оценку (2.5). Возвращаясь к времени t , из (2.15) имеем:

$$\|u\|_{H^{1,2}(Q_*)} \leq A_5 [\|\tilde{\varphi}\|_{H^1[0, \ell]} + \|\tilde{h}\|_{L_2(Q_*)}], \quad Q_* \equiv Q_{t_*}.$$

Воспользуемся определениями неоднородности $\tilde{h}(t, x)$ в уравнении (2.7) и начальных данных $\tilde{\varphi}(x)$ для дифференциального уравнения (2.9):

$$\begin{aligned} \|\tilde{\varphi}\|_{H^1[0, \ell]} & \leq \|\varphi\|_{H^1[0, \ell]} + (3^{-1}\ell + \ell^{-1})^{1/2} [c_\ell(0) + c_0(0)] \leq \\ & \leq \|\varphi\|_{H^1[0, \ell]} + A_6 [\|c_\ell\|_{H^1[0, t_*]} + \|c_0\|_{H^1[0, t_*]}], \\ \|\tilde{h}\|_{L_2(Q_*)} & \leq A_8 [\|h\|_{L_2(Q_*)} + \|c_0\|_{H^1[0, t_*]} + \|c_\ell\|_{H^1[0, t_*]}]. \end{aligned}$$

Здесь учтено, что H^1 вложено в C : $\|\cdot\|_C \leq A_7 \|\cdot\|_{H^1}$. Окончательно

$$\|u\|_{H^{1,2}(Q_*)} \leq A_9 [\|\varphi\|_{H^1[0, \ell]} + \|h\|_{L_2(Q_*)} + \|c_0\|_{H^1[0, t_*]} + \|c_\ell\|_{H^1[0, t_*]}]$$

и справедливость оценки (2.5) теперь следует из представления (2.6). \square

При $c_0(t) = c_\ell(t)$, $\varphi(x) = \bar{c}$ доказательство упрощается: выражения

$$[xc_\ell(t) - (x - \ell)c_0(t)]\ell^{-1}, \quad [x\dot{c}_\ell(t) - (x - \ell)\dot{c}_0(t)]\ell^{-1}$$

равны соответственно $c_0(t)$, $\dot{c}_0(t)$, а функция $\tilde{\varphi}(x)$ равна нулю.

СЛЕДСТВИЕ. Пусть условия задачи (2.3), (2.4) симметричны:

$$\varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad c_0(t) = c_\ell(t), \quad h(t, x) = h(t, \ell - x) \text{ п. в. в } Q_*.$$

Тогда в области Q_* и почти всюду в интервале $(0, t_*)$

$$c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell).$$

Действительно, для функции $\tilde{c}(t, x) = c(t, \ell - x)$ получаем ту же краевую задачу, что и для $c(t, x)$. Вследствие единственности справедливо

$$\tilde{c}(t, x) = c(t, x) \in H^{1,2}(Q_*) \Rightarrow \tilde{c}(t, x) = c(t, x) \quad \forall (t, x) \in Q_*.$$

Равные в пространстве $H^{1,2}(Q_*)$ элементы определяют равные в пространстве $L_2[0, t_*]$ следы $c_x(t, 0)$ и выполняется равенство $\tilde{c}_x(t, 0) = -c_x(t, \ell)$.

Замечание 2. Функция $z \in H^{1,2}(Q_*)$, определенная уравнением (1.2), имеет непрерывную производную по переменной времени t . При этом функция $z(t, x)$ продолжается по непрерывности на замыкание \bar{Q}_* и следы $z(t, \cdot)$, $z(\cdot, x)$ можно понимать как $z(t, x)$ при фиксированных $t \in [0, t_*]$, $x \in [0, \ell]$. Более того, справедливы включения $c(t, \cdot)$, $z(t, \cdot) \in H^1[0, \ell] \quad \forall t \in [0, t_*]$. Зависимость по переменной t непрерывная в норме пространства $H^1[0, \ell]$.

Замечание 3. Рассмотрим (2.3) как общий вид семейства уравнений (2.1) при $T \in C^1[0, t_*]$, $T(t) \in [T^-, T^+]$, $T^- > 0$, с краевыми условиями (2.4) и произвольной функцией $\psi \in L_2[0, \ell]$ вместо \bar{z} . Тогда в оговоренном классе температурных зависимостей коэффициентов справедливо неравенство

$$\|c\|_{H^{1,2}(Q_*)} \leq A [\|\varphi\|_{H^1[0, \ell]} + \|\psi\|_{L_2[0, \ell]} + \|c_0\|_{H^1[0, t_*]} + \|c_\ell\|_{H^1[0, t_*]}],$$

где константа A не зависит не только от φ , ψ , c_0 , c_ℓ , но и от допустимой реализации $T(t)$. Действительно, определим \bar{s}_* условием

$$\int_0^{t_*} D(T(\tau)) d\tau \leq \bar{s}_* \quad \forall T(\cdot).$$

Например, $\bar{s}_* = D(T^+)t_*$. В уравнении (2.10) в области $Q_{\bar{s}_*}$ положим $f^{(k)}$ произвольной функцией из $L_2(Q_{\bar{s}_*})$ и $v^{(k)}(s, 0) = v^{(k)}(s, \ell) = 0$, $s \in [0, \bar{s}_*]$. Тогда справедлива оценка вида (2.11) для $s_* = \bar{s}_*$ с независимой от функции $T(\cdot)$ константой A_1 («коэффициент диффузии» в (2.10) равен единице). В силу неравенства (2.12) такой оценкой можно пользоваться и при $s_* < \bar{s}_*$ независимо от допустимой реализации $T(\cdot)$. Далее, в оценках (2.13) норма $\|R\|_C$ равномерно ограничена по $T(\cdot)$ и можно выбрать константы A_2 , A_4 , A_5 независимо от $T(\cdot)$. Из аналогичных соображений определим

$A_8 \neq A_8(T(\cdot))$. Константа A_7 (A_6) зависит от t_* , но не от $T(\cdot)$. Остается воспользоваться конкретным видом функции $h(t, x)$ в уравнении (2.1). Если $\psi(x) \in L_2[0, \ell]$ подставить вместо \bar{z} и в $z(t, x)$, то $z_t \in L_2(Q_*)$ и уравнения (1.2), (2.1) удовлетворяются п.в.. Гладкость функций $c(t, x)$, $z(t, x)$, естественно, зависит от гладкости начальных данных φ, ψ .

Основные теоремы. Вернемся к краевой задаче (2.1), (2.2). Рассмотрим уравнение (2.1) с симметричными краевыми условиями I рода

$$c(0, x) = \bar{c}, \quad c_0(t) = c_\ell(t) \in H^1[0, t_*], \quad c_0(0) = c_\ell(0) = \bar{c}.$$

Поскольку выполнены все предположения следствия из теоремы 2, то необходимо варьированием функции $c_0(t)$ добиться выполнения оставшегося динамического ограничения в краевых условиях (2.2):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(g^{-1}(t)c_0(t)) &= -b(t)g^{-2}(t)c_0^2(t) + D(t)c_x(t, 0) + \\ &+ \mu s(t)\theta_1 \int_0^t \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} b(\tau)g^{-2}(\tau)c_0^2(\tau) d\tau, \quad c_0(0) = \bar{c}. \end{aligned}$$

Обозначив

$$w(t) = \int_0^t \exp\{\tau\theta_0^{-1}\} b(\tau)g^{-2}(\tau)c_0^2(\tau) d\tau,$$

перепишем уравнение в форме системы:

$$\begin{aligned} \dot{c}_0(t) &= g^{-1}(t)\dot{g}(t)c_0(t) - b(t)g^{-1}(t)c_0^2(t) + \\ &+ g(t)D(t)c_x(t, 0) + g(t)\mu s(t)\theta_1 \exp\{-t\theta_0^{-1}\}w(t), \\ \dot{w}(t) &= b(t)g^{-2}(t)\exp\{t\theta_0^{-1}\}c_0^2(t), \quad c_0(0) = \bar{c}, \quad w(0) = 0. \end{aligned}$$

Перейдем к более общему рассмотрению. В предположениях следствия о симметричности краевой задачи (2.3), (2.4) определим при фиксированных данных $h \in L_2(Q_*)$, $\varphi \in H^1[0, \ell]$ операторы

$$G(u) : H^{1,2}(Q_*) \rightarrow L_2[0, t_*], \quad G(u)(t) = u_x(t, 0), \quad (2.16)$$

$$F(c_0) : \Omega \subset H^1[0, t_*] \rightarrow H^{1,2}(Q_*), \quad F(c_0)(t, x) = c(t, x). \quad (2.17)$$

Здесь $c(t, x)$ — решение п.в. задачи (2.3), (2.4); $h(t, x) = h(t, \ell - x)$ п.в.;

$$\varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad c_0(t) = c_\ell(t); \quad \Omega = \{c_0 \in H^1[0, t_*] \mid c_0(0) = \varphi(0)\}.$$

Анонсируем некоторые утверждения, доказанные ниже. По известному свойству следов функций из пространства $H^{1,2}(Q_*)$ [60] оператор G линеен и непрерывен. С учетом оценки нормы решения $\|c\|$ имеет место липшицевость оператора GF на множестве своего определения Ω :

$$\|GF(c_{01}) - GF(c_{02})\|_{L_2[0,t_*]} \leq A \|c_{01} - c_{02}\|_{H^1[0,t_*]}.$$

Константу A можно выбрать независимой от параметра $t_* \in (0, t_0]$ и входных данных $c_{0i} \in \Omega = \Omega(t_*)$. Разность двух решений п.в. (почти всюду) $c_i(t, x) = F(c_{0i})(t, x)$ является решением п.в. $c^0(t, x) = F(c_{01} - c_{02})(t, x)$, для которого в теореме $\varphi = 0, h = 0$. Сужению функции c_0 на отрезок времени $[0, \tau]$, $\tau < t_*$, соответствует сужение $GF(c_0)$ на $[0, \tau]$. Подчеркнем, что функции $c_0(t)$ и $\varphi(x)$ являются зависимыми ($c_0(0) = \varphi(0)$). Операторы F, GF , вообще говоря, нелинейны — их множество определения Ω не является линейным пространством в случае $\varphi(0) \neq 0$. Значения операторов F, GF определяются при фиксированных симметричных входных данных h, φ . Аргументом является функция $c_0 \in \Omega = \Omega(\varphi, t_*)$, $c_\ell(t) = c_0(t)$.

Система уравнений для c_0, w имеет следующий общий вид:

$$\dot{c}_0(t) = f_1(t, c_0(t), w(t)) + g(t)D(t)GF(c_0(\cdot))(t), \quad (2.18)$$

$$\dot{w}(t) = f_2(t, c_0(t)), \quad c_0(0) = \varphi(0), \quad w(0) = 0.$$

Обозначение $c_0(\cdot)$ оттеняет тот факт, что текущие значения слагаемого определяются с учетом значений функции $c_0: [0, t_*] \rightarrow \mathbb{R}$. Точнее, используются $c_0(\tau)$, $\tau \in [0, t]$, т.е. соотношение (2.18) не является системой с опережающим аргументом. Сложность заключается в том, что непрерывность правой части формулируется с учетом производной \dot{c}_0 (в норме пространства H^1), которая входит и в левую часть. В теории уравнений с последействием [45, 81] системы с подобными свойствами относятся к нейтральному типу и требуют более сложной техники исследования решений.

ЛЕММА 4. *Оператор GF является липшицевым на множестве Ω .*

Доказательство. По известному свойству следов функций из пространства $H^{1,2}(Q_{t_*})$ [60] оператор $G(u)$ ($u \in H^{1,2}$) линеен и непрерывен:

$$\|G(u)\|_{L_2[0,t_*]} \leq A_0 \|u\|_{H^{1,2}(Q_*)}, \quad A_0 \neq A_0(u), \quad Q_* \equiv Q_{t_*}.$$

Следовательно, с учетом (2.5) для $GF: \Omega \rightarrow L_2[0, t_*]$ справедливо

$$\|GF(c_0)\|_{L_2[0,t_*]} \leq A_1 \|h\|_{L_2(Q_*)} + A_2 \|\varphi\|_{H^1[0,\ell]} + A_3 \|c_0\|_{H^1[0,t_*]}. \quad (2.19)$$

Константы A_i (отличные от A_i в доказательстве теоремы 2) не зависят от h, φ, c_0 . Из дальнейшего станет ясно, что A_3 целесообразно выбрать по возможности минимальной. Разность $GF(c_{01}) - GF(c_{02}) = G(F(c_{01}) - F(c_{02}))$ представляет собой след $\partial_x|_{x=0}(c_1(t, x) - c_2(t, x))$ разности двух решений п. в. симметричных краевых задач (2.3), (2.4) с равными функциями h, φ и различными c_{01}, c_{02} . Эта разность сама является решением п. в. задачи (2.3), (2.4) с $h = 0, \varphi = 0, c_0 = c_{01} - c_{02}$. Условие согласования выполнено ($c_0(0) = 0$), поэтому в силу неравенства (2.19) справедливо

$$\|GF(c_{01}) - GF(c_{02})\|_{L_2[0, t_*]} \leq A_3 \|c_{01} - c_{02}\|_{H^1[0, t_*]}. \quad (2.20)$$

□

Для оператора $L = gDGF$ в (2.18) в качестве константы Липшица можно взять $A_4 = A_3 \max\{g(t)D(t)\}, t \in [0, t_*]$. В контексте замечания 3 возможен выбор A_4 независимо от реализации $T(t)$. В неравенстве (2.20) формально $A_3 = A_3(t_*)$. Однако в последующих построениях потребуются, возможно, уменьшать t_* . Необходима уверенность, что при $t_* \rightarrow 0$ (т. е. на некотором промежутке $(0, t_0]$) можно пользоваться оценкой (2.20) с независимой от значения $t_* \in (0, t_0]$ константой Липшица. Сужению функции $c_0(t)$ на отрезок $[0, \tilde{t}_*], \tilde{t}_* < t_*$, соответствует сужение $GF(c_0)$ на $[0, \tilde{t}_*]$.

ЛЕММА 5. Пусть для некоторого $t_* = t_0$ на множестве

$$\Omega = \Omega(t_0) = \{c_0 \in H^1[0, t_0] \mid c_0(0) = \varphi(0)\}$$

выполняется оценка (2.20). Тогда $\forall t_* \in (0, t_0], \forall c_{0i} \in \Omega(t_*)$

$$\|GF(c_{01}) - GF(c_{02})\|_{L_2[0, t_*]} \leq A_3(1 + 4^{-1}t_0^2) \|c_{01} - c_{02}\|_{H^1[0, t_*]}. \quad (2.21)$$

Доказательство. Фиксируем $c_{0i} \in \Omega(t_*)$ и определим

$$\tilde{c}_{0i}(t) = c_{0i}(t), \quad t \in [0, t_*], \quad \tilde{c}_{0i}(t) = c_{0i}(t_*), \quad t \in [t_*, t_0].$$

Тогда в области $Q_* \equiv Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$ и почти всюду в $(0, t_*)$

$$\tilde{c}_{0i} \in \Omega(t_0), \quad c_i(t, x) = F(c_{0i})(t, x) = \tilde{c}_i(t, x) = F(\tilde{c}_{0i})(t, x),$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}(t, 0) = GF(c_{0i})(t) = \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial x}(t, 0) = GF(\tilde{c}_{0i})(t).$$

Из оценки (2.20) для интервала $(0, t_0)$ следует неравенство

$$\begin{aligned} \|GF(c_{01}) - GF(c_{02})\|_{L_2[0, t_*]}^2 &= \|GF(\tilde{c}_{01}) - GF(\tilde{c}_{02})\|_{L_2[0, t_*]}^2 \\ &\leq \|GF(\tilde{c}_{01}) - GF(\tilde{c}_{02})\|_{L_2[0, t_0]}^2 \leq A_3^2 \|\tilde{c}_{01} - \tilde{c}_{02}\|_{H^1[0, t_0]}^2 \\ &= A_3^2 [\|c_{01} - c_{02}\|_{H^1[0, t_*]}^2 + [c_{01}(t_*) - c_{02}(t_*)]^2(t_0 - t_*)]. \end{aligned}$$

Далее, поскольку $c_{01}(0) - c_{02}(0) = \varphi(0) - \varphi(0) = 0$, то выполнено

$$\begin{aligned} |c_{01}(t_*) - c_{02}(t_*)| &= \left| \int_0^{t_*} [\dot{c}_{01}(\tau) - \dot{c}_{02}(\tau)] d\tau \right| \leq \\ &\leq t_*^{1/2} \|\dot{c}_{01} - \dot{c}_{02}\|_{L_2[0, t_*]} \leq t_*^{1/2} \|c_{01} - c_{02}\|_{H_1[0, t_*]}, \\ \|GF(c_{01}) - GF(c_{02})\|_{L_2[0, t_*]}^2 &\leq A_3^2 [1 + t_*(t_0 - t_*)] \|c_{01} - c_{02}\|_{H^1[0, t_*]}^2. \end{aligned}$$

□

Обобщая систему с последствием (2.18), приходим к следующему типу векторных функционально-дифференциальных уравнений:

$$\dot{x}(t) = f(t, x(t)) + L(t, x^t(\cdot)), \quad x(0) = x_0 \in U. \quad (2.22)$$

Здесь U — область в \mathbb{R}^n ; вектор-функция f непрерывна и локально липшицева по x в области $(t_1, t_2) \times U \supset [0, t_0] \times U$; функциональный элемент $x^t(\cdot) = x(\cdot): [0, t] \rightarrow U$ является сужением вектор-функции $x(\cdot)$ на отрезок времени $[0, t]$. Относительно отображения L предполагаем следующее:

- 1) $L(t, \cdot): \Omega(t) \rightarrow \mathbb{R}^n$, $t > 0$, $\Omega(t) = \{y(\cdot) \in H_n^1[0, t] \mid y(0) = x_0\}$;
- 2) для произвольных $t_* \in (0, t_0]$ и $y(\cdot) \in \Omega(t_*)$ функция $\lambda(\cdot)$ со значениями $\lambda(t) = L(t, y^t(\cdot))$ принадлежит пространству $L_2^n[0, t_*]$;
- 3) операторы $y(\cdot) \mapsto \lambda(\cdot)$ (параметром служит момент $t_* \in (0, t_0]$, время t_0 фиксировано) равномерно липшицевы, т.е. справедливы оценки

$$\|\lambda_1(\cdot) - \lambda_2(\cdot)\|_{L_2^n[0, t_*]} \leq B \|y_1(\cdot) - y_2(\cdot)\|_{H_n^1[0, t_*]}, \quad (2.23)$$

где $y_i(\cdot) \in \Omega(t_*)$, а константа B не зависит от $t_* \in (0, t_0]$.

Преобразуем уравнение (2.22) в интегральное:

$$x(t) = x_0 + \int_0^t f(\tau, x(\tau)) d\tau + \int_0^t L(\tau, x^\tau(\cdot)) d\tau,$$

Запишем его в операторной форме $\forall t_* \in (0, t_0]$:

$$x(\cdot) = x_0 + \Phi(x(\cdot)) + \Lambda(x(\cdot)),$$

$$\Phi: H^1([0, t_*], U) \rightarrow H_n^1[0, t_*], \quad \Lambda: \Omega(t_*) \rightarrow H_n^1[0, t_*],$$

$$\Phi(x(\cdot))(t) = \int_0^t f(\tau, x(\tau)) d\tau, \quad \Lambda(x(\cdot))(t) = \int_0^t L(\tau, x^\tau(\cdot)) d\tau.$$

Под решением п.в. уравнения (2.22) понимаем такую вектор-функцию $x(\cdot) \in H^1([0, t_*], U)$, которая удовлетворяет (2.22) почти всюду на рассматриваемом отрезке времени $[0, t_*]$ и заданному начальному условию $x(0) = x_0$. Для оператора $x_0 + \Phi + \Lambda$ это решение является неподвижной точкой в пересечении $\Omega(t_*) \cap H^1([0, t_*], U)$. Обозначаем через x_0 вектор или вектор-функцию $x(t) \equiv x_0$ в зависимости от контекста.

Вначале рассмотрим более простой случай $f = f(t)$.

ТЕОРЕМА 3. Пусть $B < 1$. Тогда при $t_* < (B^{-2} - 1)^{1/2}$ решение п.в. на отрезке времени $[0, t_*]$ функционально-дифференциального уравнения

$$\dot{x}(t) = L(t, x^t(\cdot)) + \xi(t), \quad x(0) = x_0 \in U = \mathbb{R}^n, \quad (2.24)$$

существует в допустимом множестве $\Omega(t_*)$ и единственно для любой $\xi(\cdot) \in L_2^n[0, t_*]$. Отображение $\xi(\cdot) \in L_2^n \mapsto x(\cdot) \in H_n^1$ непрерывно.

Доказательство. Запишем задачу в операторной форме:

$$x(\cdot) = x_0 + \Lambda(x(\cdot)) + \eta(\cdot), \quad \eta(t) = \int_0^t \xi(\tau) d\tau. \quad (2.25)$$

Определим итерационную процедуру

$$x^{(k+1)}(t) = x_0 + \Lambda(x^{(k)}(\cdot))(t) + \eta(t), \quad k \geq 0, \quad x^{(0)}(\cdot) = x_0. \quad (2.26)$$

Тогда для $k \geq 1$ справедлива следующая оценка (чтобы избежать двух верхних индексов, меняем в выкладках обозначение x^τ на x_τ ; сокращенно обозначаем $L_2 = L_2^n[0, t_*]$, $H^1 = H_n^1[0, t_*]$):

$$\begin{aligned} \|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{H^1}^2 &= \|\Lambda(x^{(k)}) - \Lambda(x^{(k-1)})\|_{H^1}^2 = \\ &= \left\| \int_0^t [L(\tau, x_\tau^{(k)}) - L(\tau, x_\tau^{(k-1)})] d\tau \right\|_{L_2}^2 + \|L(t, x_t^{(k)}) - L(t, x_t^{(k-1)})\|_{L_2}^2 \\ &\leq \left\| t^{1/2} \|L(\tau, x_\tau^{(k)}) - L(\tau, x_\tau^{(k-1)})\|_{L_2^n[0, t]} \right\|_{L_2}^2 + B^2 \|x_{t_*}^{(k)} - x_{t_*}^{(k-1)}\|_{H^1}^2 \\ &\leq t_*^2 \|L(t, x_t^{(k)}) - L(t, x_t^{(k-1)})\|_{L_2}^2 + B^2 \|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|_{H^1}^2, \\ \|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{H^1}^2 &\leq B^2 (1 + t_*^2) \|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|_{H^1}^2. \end{aligned}$$

Следовательно, при $t_* < (B^{-2} - 1)^{1/2}$ имеет место неравенство

$$\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{H^1} \leq q \|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|_{H^1}, \quad q = B(1 + t_*^2)^{1/2} < 1,$$

и $x^{(k)}(\cdot)$ сходится к $x(\cdot) \in H^1$. Поскольку сходимости в H^1 влечет сходимость в $C_n[0, t_*]$ и $x^{(k)}(0) = x_0$, то $x(0) = x_0$ и $x(\cdot) \in \Omega(t_*)$. Переходя к пределу в итерациях (2.26) заключаем, что $x(\cdot)$ — искомое решение.

Предположим, что существует другое решение $y(\cdot) \in \Omega(t_*)$. Тогда

$$\|x(\cdot) - y(\cdot)\|_{H^1} = \|\Lambda(x(\cdot)) - \Lambda(y(\cdot))\|_{H^1} \leq q\|x(\cdot) - y(\cdot)\|_{H^1},$$

откуда следует $x(\cdot) = y(\cdot)$ и единственность решения доказана.

Пусть теперь $x_1(\cdot), x_2(\cdot)$ — решения задачи при различных входных данных $\xi_1(\cdot), \xi_2(\cdot)$: $x_i(\cdot) = x_0 + \Lambda(x_i(\cdot)) + \eta_i$. Из оценки

$$\begin{aligned} \|x_1 - x_2\|_{H^1} &\leq \|\Lambda(x_1) - \Lambda(x_2)\|_{H^1} + \|\eta_1 - \eta_2\|_{H^1} \leq \\ &\leq q\|x_1 - x_2\|_{H^1} + \|\xi_1 - \xi_2\|_{L_2} + \left\| \int_0^t [\xi_1(\tau) - \xi_2(\tau)] d\tau \right\|_{L_2} \\ &\leq q\|x_1 - x_2\|_{H^1} + \|\xi_1 - \xi_2\|_{L_2} + \|t^{1/2}\|_{L_2^n[0, t]} \|\xi_1 - \xi_2\|_{L_2^n[0, t]} \\ &\leq q\|x_1(\cdot) - x_2(\cdot)\|_{H^1} + (1 + t_*)\|\xi_1(\cdot) - \xi_2(\cdot)\|_{L_2} \end{aligned}$$

получаем

$$\|x_1(\cdot) - x_2(\cdot)\|_{H^1} \leq \frac{1 + t_*}{1 - q} \|\xi_1(\cdot) - \xi_2(\cdot)\|_{L_2}. \quad (2.27)$$

Последнее влечет непрерывную зависимость $x(\cdot)$ от $\xi(\cdot)$. \square

СЛЕДСТВИЕ. При выполнении неравенства $t_* < (B^{-2} - 1)^{1/2}$ оператор $(I - \Lambda): \Omega(t_*) \rightarrow \Omega(t_*)$ непрерывно обратим. Более того, обратное отображение $(I - \Lambda)^{-1}$ является липшицевым на множестве $\Omega(t_*)$.

Через I обозначен тождественный оператор. Операторы $\Lambda, I - \Lambda$ не являются линейными в силу нелинейности множества $\Omega(t_*)$ при $x_0 \neq 0$.

По построению оператор $(I - \Lambda)$ определен на множестве $\Omega(t_*)$ и отображает его снова в $\Omega(t_*)$. Рассмотрим в $\Omega(t_*)$ операторное уравнение $(I - \Lambda)(x(\cdot)) = \mu(\cdot) \in \Omega(t_*)$. Положим в уравнении (2.25) $\xi(t) = \dot{\mu}(t)$ п. в.. Тогда в силу теоремы 3 оператор $(I - \Lambda)^{-1}: \Omega(t_*) \rightarrow \Omega(t_*)$ существует. Из

$$\begin{aligned} \|x_1(\cdot) - x_2(\cdot)\|_{H^1} &\leq q\|x_1(\cdot) - x_2(\cdot)\|_{H^1} + \|\eta_1(\cdot) - \eta_2(\cdot)\|_{H^1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \|x_1(\cdot) - x_2(\cdot)\|_{H^1} \leq (1 - q)^{-1} \|\mu_1(\cdot) - \mu_2(\cdot)\|_{H^1} \end{aligned}$$

следует непрерывность оператора $(I - \Lambda)^{-1}$ на множестве своего определения $\Omega(t_*)$. В качестве константы Липшица можно взять $(1 - q)^{-1}$.

Перейдем к исследованию общего случая.

ТЕОРЕМА 4. Пусть $B < 1$. Тогда при достаточно малом значении t_* решение п. в. уравнения (2.22) на отрезке $[0, t_*]$ существует и единственно.

Доказательство. Выберем момент времени $t_* < (B^{-2} - 1)^{1/2}$ и число α настолько малыми, чтобы вектор-функция f на множестве

$$\Pi = \{(t, x) \mid t \in [0, t_*], |x - x_0| \leq \alpha\} \subset [0, t_0] \times U$$

была липшицевой по x с константой Липшица N . С учетом непрерывной обратимости оператора $(I - \Lambda)$ перепишем уравнение (2.22) в операторной форме:

$$x(\cdot) = \Psi(x\{\cdot\}) = (I - \Lambda)^{-1}[x_0 + \Phi(x\{\cdot\})]. \quad (2.28)$$

Если выполнено $x(\cdot) \in M_c = \{x(\cdot) \in C_n[0, t_*] : |x(t) - x_0| \leq \alpha\}$, то элемент $x_0 + \Phi(x\{\cdot\})$ принадлежит $\Omega(t_*)$ и применение оператора $(I - \Lambda)^{-1}$ правомерно. Определим итерационную процедуру: $x^{(0)}(\cdot) = x_0$,

$$x^{(k+1)}(\cdot) = (I - \Lambda)^{-1}[x_0 + \Phi(x^{(k)}\{\cdot\})], \quad (2.29)$$

$$x^{(k+1)}(\cdot) = x_0 + \Phi(x^{(k)}\{\cdot\}) + \Lambda(x^{(k+1)}\{\cdot\}), \quad k \geq 0.$$

Напомним, что x_0 — вектор или $x(t) \equiv x_0$ в зависимости от контекста.

Чтобы последовательность вектор-функций $x^{(k)}(\cdot)$ была определена корректно, докажем, что при достаточно малом значении t_* из $x(\cdot) \in M_c$ следует включение $y(\cdot) = \Psi(x\{\cdot\}) \in M_c$. Обозначим далее

$$\hat{f} = \max_{\Pi} |f|, \quad \hat{\ell} = \int_0^{t_*} |L(\tau, x_0)| d\tau, \quad \mp L = -L + L.$$

По построению вектор-функции $y(\cdot)$ справедливы следствия:

$$y(\cdot) \in \Omega(t_*) \Rightarrow y(\cdot) \in H_n^1[0, t_*], \quad y(0) = x_0 \Rightarrow y \in C_n[0, t_*],$$

$$y(t) = x_0 + \int_0^t f d\tau + \int_0^t L(\tau, y^\tau(\cdot)) d\tau \mp \int_0^t L(\tau, x_0) d\tau \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \|y(\cdot) - x_0\|_C \leq t_* \hat{f} + t_*^{1/2} B \|y(\cdot) - x_0\|_{H^1} + \hat{\ell} \leq$$

$$\leq t_* \hat{f} + t_*^{1/2} B \{\|y(\cdot) - x_0\|_{L_2} + \|\dot{y}(\cdot)\|_{L_2}\} + \hat{\ell} \leq$$

$$\leq t_* \hat{f} + t_* B \|y(\cdot) - x_0\|_C + t_*^{1/2} B \|\dot{y}(\cdot)\|_{L_2} + \hat{\ell}.$$

Продолжим серию оценок:

$$\|y(\cdot) - x_0\|_C \leq (1 - t_*B)^{-1} \{t_*\hat{f} + \hat{\ell} + t_*^{1/2}B \|\dot{y}(\cdot)\|_{L_2}\}, \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \|\dot{y}(\cdot)\|_{L_2} &\leq t_*^{1/2}\hat{f} + B\|y(\cdot) - x_0\|_{H^1} + \|L(t, x_0)\|_{L_2} \leq \\ &\leq t_*^{1/2}\hat{f} + Bt_*^{1/2}\|y - x_0\|_C + B\|\dot{y}\|_{L_2} + \|L(t, x_0)\|_{L_2}, \end{aligned}$$

$$\|\dot{y}(\cdot)\|_{L_2} \leq (1 - B)^{-1} \{t_*^{1/2}\hat{f} + t_*^{1/2}B\|y(\cdot) - x_0\|_C + \|L(t, x_0)\|_{L_2}\}.$$

Здесь дополнительно предположили, что в неравенстве (2.30) $t_*B < 1$.

Подставляя теперь полученную оценку в (2.30), получим

$$\begin{aligned} \|y(\cdot) - x_0\|_C &\leq (1 - t_*B)^{-1} \{t_*B(1 - B)^{-1}\hat{f} + \\ &+ t_*B^2(1 - B)^{-1}\|y(\cdot) - x_0\|_C + t_*^{1/2}B(1 - B)^{-1}\|L(t, x_0)\|_{L_2} + t_*\hat{f} + \hat{\ell}\}, \\ \|y(\cdot) - x_0\|_C [1 - (1 - t_*B)^{-1}t_*B^2(1 - B)^{-1}] &\leq \\ &\leq (1 - t_*B)^{-1} \{t_*B(1 - B)^{-1}\hat{f} + t_*\hat{f} + \hat{\ell} + t_*^{1/2}B(1 - B)^{-1}\|L(t, x_0)\|_{L_2}\} \end{aligned}$$

и $\|y(\cdot) - x_0\|_C \leq \alpha$ при достаточно малом значении момента времени t_* .

Перейдем теперь к доказательству сходимости последовательности

$x^{(k)}(\cdot)$ в пространстве $C = C_n[0, t_*]$, точнее в M_c : $\|\cdot\| = \|\cdot\|_C$,

$$\begin{aligned} X &= \|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| \leq Nt_*\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*^{1/2}B\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{H^1} \\ &\leq Nt_*\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*^{1/2}B[\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{L_2} + \|\dot{x}^{(k+1)} - \dot{x}^{(k)}\|_{L_2}] \\ &\leq Nt_*\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*B\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| + t_*^{1/2}B\|\dot{x}^{(k+1)} - \dot{x}^{(k)}\|_{L_2}, \\ X &\leq (1 - t_*B)^{-1} [Nt_*\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*^{1/2}B\|\dot{x}^{(k+1)} - \dot{x}^{(k)}\|_{L_2}], \quad (2.31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y &= \|\dot{x}^{(k+1)} - \dot{x}^{(k)}\|_{L_2} \leq N\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|_{L_2} + B\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{H^1} \\ &\leq t_*^{1/2}N\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*^{1/2}B\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| + B\|\dot{x}^{(k+1)} - \dot{x}^{(k)}\|_{L_2}, \\ Y &\leq (1 - B)^{-1} [t_*^{1/2}N\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*^{1/2}B\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|]. \quad (2.32) \end{aligned}$$

Из неравенств (2.31), (2.32) следуют оценки

$$\begin{aligned} \|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| &\leq (1 - t_*B)^{-1} \left\{ t_*N\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + \right. \\ &\quad \left. + t_*^{1/2}B(1 - B)^{-1} [t_*^{1/2}N\|x^{(k)} - x^{(k-1)}\| + t_*^{1/2}B\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|] \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| [1 - (1 - t_* B)^{-1} t_* B^2 (1 - B)^{-1}] &\leq \\ &\leq (1 - t_* B)^{-1} [1 + B(1 - B)^{-1}] t_* N \|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|, \end{aligned}$$

т. е. при достаточно малом t_* и всех $k \geq 1$ справедливо неравенство

$$\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_C \leq q \|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|_C, \quad q < 1. \quad (2.33)$$

Таким образом, последовательность $x^{(k)}(\cdot)$ сходится в норме пространства $C = C_n[0, t_*]$ к некоторой вектор-функции $x(\cdot) \in M_c$. Далее, поскольку

$$\begin{aligned} \|\Phi(x\{\cdot\}) - \Phi(x^{(k)}\{\cdot\})\|_{H^1} &\leq \left\| \int_0^t (f(\tau, x) - f(\tau, x^{(k)})) d\tau \right\|_{L_2} + \\ &+ \|f(t, x) - f(t, x^{(k)})\|_{L_2} \leq t_*^{1/2} (1 + t_*) N \|x - x^{(k)}\|_C, \end{aligned} \quad (2.34)$$

то последовательность $x_0 + \Phi(x^{(k)}(\cdot)) \in \Omega(t_*)$ сходится в норме пространства $H^1 = H_n^1[0, t_*]$ к вектор-функции $x_0 + \Phi(x\{\cdot\}) \in \Omega(t_*)$. Поэтому в итерациях (2.29) можно перейти к пределу при $k \rightarrow \infty$. В результате получим (2.28), откуда следует $x(\cdot) \in H^1$, $x(0) = x_0$, т. е. $x(\cdot) \in \Omega(t_*)$.

Пусть существуют два решения п. в. $x(\cdot)$ и $y(\cdot)$. При необходимости снова уменьшая значение t_* , изложенным выше способом получим

$$\begin{aligned} \|x(\cdot) - y(\cdot)\|_C [1 - t_*(B + N)] &\leq t_*^{1/2} B \|\dot{x}(\cdot) - \dot{y}(\cdot)\|_{L_2}, \\ \|\dot{x}(\cdot) - \dot{y}(\cdot)\|_{L_2} (1 - B) &\leq t_*^{1/2} (N + B) \|x(\cdot) - y(\cdot)\|_C, \\ \|x(\cdot) - y(\cdot)\|_C &\leq \tilde{q} \|x(\cdot) - y(\cdot)\|_C, \quad \tilde{q} < 1, \\ \tilde{q} &= t_* (1 - t_*(N + B))^{-1} B (1 - B)^{-1} (N + B). \end{aligned}$$

В силу $\tilde{q} < 1$ эти решения совпадают на соответствующем отрезке $[0, t_*]$. Итак, найдется некоторый общий отрезок времени $[0, t_*]$, на котором решение поставленной задачи существует и единственно. \square

В качестве следствия в обозначениях доказательства теоремы приведем одну оценку, которая понадобится в дальнейшем. Вследствие липшицевости оператора $(I - \Lambda)^{-1}$ на области своего определения $\Omega(t_*)$ из соотношений (2.29) по аналогии с неравенством (2.34) получим

$$\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\|_{H^1} \leq K_1 \|x^{(k)} - x^{(k-1)}\|_C, \quad k \geq 1, \quad K_1 = \text{const.}$$

Отсюда с учетом оценок (2.33) для решения $x = \lim x^{(k)}$ ($k \rightarrow +\infty$):

$$\begin{aligned} \|x\|_{H^1} &\leq t_*^{1/2}|x_0| + \|x^{(1)} - x_0\|_{H^1} + \|x^{(2)} - x^{(1)}\|_{H^1} + \dots \leq \\ &\leq t_*^{1/2}|x_0| + \|x^{(1)} - x_0\|_{H^1} + K_1(\|x^{(1)} - x_0\|_C + \dots) \leq \\ &\leq t_*^{1/2}|x_0| + \|x^{(1)} - x_0\|_{H^1} + K_1(1-q)^{-1}\|x^{(1)} - x_0\|_C \\ &\Rightarrow \|x\|_{H^1} \leq t_*^{1/2}|x_0| + K_2\|x^{(1)} - x_0\|_{H^1}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Проводя аналогию с теорией уравнений с последствием, отметим, что ограничение на константу Липшица по производной ($B < 1$) является существенным при анализе систем нейтрального типа [45, 81].

Содержательный смысл ограничения. Приведем не претендующие на математическую строгость рассуждения по обоснованию физического смысла условия $B < 1$. Образно говоря, в соответствии с причинно-следственными связями производная \dot{c}_0 , которая является неявным аргументом диффузионного потока к поверхности в правой части системы с последствием (2.18), не должна «забегать вперед» по отношению к \dot{c}_0 слева. В контексте лемм 4, 5 условие (2.23) запишется в форме

$$\|g(t)D(t)[\partial_x c_1(t, 0) - \partial_x c_2(t, 0)]\|_{L_2[0, t_*]} \leq B\|c_{01} - c_{02}\|_{H^1[0, t_*]},$$

где $t_* \in (0, t_0]$, $B \neq B(t_*)$, $c_{0i}(0) = \bar{c}$. Можно выбрать

$$B = \max_{[0, t_0]} \{g(t)D(t)\} A_3(1 + 4^{-1}t_0^2)^{1/2}. \quad (2.36)$$

С учетом линейности диффузионного уравнения (2.1)

$$\|g(t)D(t)\partial_x c(t, 0)\|_{L_2[0, t_*]} \leq B\|c_0\|_{H^1[0, t_*]}. \quad (2.37)$$

Здесь $c(t, x) \in H^{1,2}(Q_{t_*})$ — решение п. в. симметричной краевой задачи

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t)\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1(t)c(t, x) + \int_0^t H(t, \tau)c(\tau, x) d\tau, \quad (2.38)$$

$$H(t, \tau) = a_2(t) \exp\left\{\int_t^\tau a_2(s) ds\right\} a_1(\tau), \quad c_0(t) = c_\ell(t) \in H^1[0, t_*],$$

$$c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell) \text{ п. в. в } (0, t_*), \quad c(0, x) = 0, \quad c_0(0) = c_\ell(0) = 0.$$

В задаче (2.38) с нулевыми начальными данными причиной появления диффузанта внутри мембраны является заданная концентрация $c_0 \in H^1$ в приповерхностном объеме, а следствием — индуцированный c_0 диффузионный поток. Поэтому предположение $B < 1$ в неравенстве (2.37) (если не завышать значения t_0 и A_3 в определении (2.36)) не выглядит искусственным. Для металлов и сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов, диффузионный поток мал, характерный диапазон коэффициента диффузии $10^{-9} - 10^{-6}$ см²/с. По своему определению A_3 не зависит от функции $g(t)$. Поэтому $B < 1$ при относительно малом значении

$$\bar{g} = \max_{[0, t_0]} g(t) = g_0 \exp\{-E_g[R \max_{[0, t_0]} T(t)]^{-1}\} < g_0.$$

При использовании неаррениусовских температурных зависимостей остается первое равенство. Именно при относительно малом $\bar{g}(g_0)$ принятая модель адекватно отражает ситуацию, когда существенны поверхностные процессы и только часть водорода проникает в объем мембраны. С ростом значений $g(t)$ в силу $c_0(t) = g(t)q_0(t)$ диффузانت все легче «протыкает» поверхность и процессы на поверхности перестают быть лимитирующими. В этом случае на граничащих с вакуумом поверхностях обычно задают нулевые граничные условия первого рода. Десорбционный поток с поверхности практически становится равным диффузионному: $J(t) = D(t)c_x(t, 0)$.

По-видимому и при $\inf B \geq 1$ (B — из неравенства (2.37)) модель математически непротиворечива — в численных экспериментах при варьировании параметров в широких пределах никаких особенностей не наблюдалось. Локальность по времени связана с техникой доказательства, основанной на сжимающих отображениях. Специфика именно квадратичной нелинейности фактически не использовалась. Нас интересует решение с ростом времени ($t \geq 0$), а при «опасной» квадратичной нелинейности коэффициент отрицательный. Решение такого уравнения типа Риккати не могут за конечное время уходить на бесконечность, они продолжимы и стремятся к нулю. Основной результат: диффузионная краевая задача с нелинейными динамическими граничными условиями математически корректна.

2.2. Свойства решений и метод проницаемости

Зависимость решений от параметров. Для определенности считаем параметры модели аррениусовскими по T . Наиболее чувствительно решение к изменению коэффициента десорбции $b(t) = b_0 \exp\{-E_b/[RT(t)]\}$, который является множителем при квадрате концентрации. Исследуем зави-

симость от предэкспоненты b_0 (верхней оценки b). Запишем систему (2.18):

$$\begin{aligned} \dot{c}_0(t) &= r_1(t)c_0(t) + b_0r_2(t)c_0^2(t) + \\ &+ b_0 \int_0^t R(t, \tau) c_0^2(\tau) d\tau + g(t)D(t)\partial_x c(t, 0), \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$R(t, \tau) = g(t)\mu s(t)\theta_1 \exp\{-E_b/[RT(\tau)]\}g^{-2}(\tau) \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\},$$

$$r_1(t) = \dot{g}(t)g^{-1}(t) = E_g \dot{T}(t)[RT^2(t)]^{-1},$$

$$r_2(t) = -g^{-1}(t) \exp\{-E_b/[RT(t)]\}, \quad c_0(0) = \bar{c}.$$

Если формально положить $b_0 = 0$, то получаем предельный случай: водород не десорбируется с поверхности. Фиксируем для значения $b_0 = 0$ отрезок времени $[0, t_*]$, определяемый доказательством теоремы 4.

ТЕОРЕМА 5. *Существует значение $\beta > 0$ такое, что решение $c(t, x, b_0)$ краевой задачи в прямоугольнике $\bar{Q}_* \equiv \bar{Q}_{t_*} = [0, t_*] \times [0, \ell]$ аналитично по $b_0 \in (0, \beta]$ вместе с граничной концентрацией $c_0(t, b_0)$ в смысле*

$$c(t, x, b_0) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t, x) b_0^i, \quad c_i(t, x) \in H^{1,2}(Q_*),$$

$$c_0(t, b_0) = \sum_{i=0}^{\infty} c_{0i}(t) b_0^i, \quad c_{0i}(t) \in H^1[0, t_*].$$

Сходимость рядов при $b_0 \in (0, \beta]$ абсолютная в $H^{1,2}(Q_)$ и $H^1[0, t_*]$.*

Доказательство. При малом изменении предэкспоненты b_0 в доказательстве теоремы 4 малое приращение получит при необходимости лишь константа Липшица N . Поэтому существование решения $c(t, x, b_0)$ в прямоугольнике \bar{Q}_* (с указанными аналитическими свойствами) для $b_0 \leq \beta$ можно считать доказанным. Абсолютную сходимость рядов докажем позже, что и послужит оправданием следующих формальных преобразований.

Подставим формальные ряды для функций $c_0(t, b_0)$ и $c(t, x, b_0)$ в уравнение (2.39) и приравняем коэффициенты при степенях b_0 :

$$\dot{c}_{00}(t) = r_1(t)c_{00}(t) + g(t)D(t)\partial_x c_0(t, 0), \quad c_{00}(0) = \bar{c}, \quad (2.40)$$

$$\dot{c}_{0i}(t) = r_1(t)c_{0i}(t) + g(t)D(t)\partial_x c_i(t, 0) + f_i(t), \quad c_{0i}(0) = 0, \quad (2.41)$$

$$f_i(t) = \sum_{k+j=i-1} \left(r_2(t)c_{0k}(t)c_{0j}(t) + \int_0^t R(t, \tau)c_{0k}(\tau)c_{0j}(\tau) d\tau \right), \quad i \geq 1.$$

Здесь функция $c_0(t, x) \in H^{1,2}(Q_*)$ — решение п. в. неоднородного уравнения (2.1) с симметричными граничными условиями

$$c(0, x) = \bar{c}, \quad c_0(t) = c_\ell(t) = c_{00}(t), \quad \partial_x c(t, 0) = -\partial_x c(t, \ell) \text{ п. в.},$$

а $c_i(t, x)$ — решение п. в. краевой задачи (2.38) при выборе $c_0(t) = c_{0i}(t)$.

Если применять теорему 4 к уравнениям (2.41), то получим те же константы N и $B < 1$, что и для невозмущенного уравнения (2.40). Константа Липшица N определяется функцией $r_1(t)$, константа B — оценкой (2.37) для задачи (2.38). Таким образом, решения $c_{0i}(t)$, $c_i(t, x)$ определены и принадлежат пространствам $H^1[0, t_*]$, $H^{1,2}(Q_*)$ соответственно.

В обозначениях (2.41) из (2.35) получаем $\|c_{0i}\|_{H^1} \leq K_2 \|c_{0i}^{(1)}\|_{H^1}$. Здесь $c_{0i}^{(1)}(t)$ — первое приближение решения уравнения (2.41), т. е.

$$\dot{c}_{0i}^{(1)}(t) = g(t)D(t)\partial_x c_i^{(1)}(t, 0) + f_i(t), \quad c_{0i}^{(1)}(0) = 0, \quad (2.42)$$

$c_i^{(1)}(t, x)$ — решение п. в. задачи (2.38) для случая $c_0(t) = c_{0i}^{(1)}(t)$. Уравнение (2.42) имеет общий вид (2.24). Момент времени t_* удовлетворяет условию $t_* < (B^{-2} - 1)^{1/2}$ теоремы 3. При $x_0 = 0$ возмущению $\eta(t) = 0$ в (2.25) соответствует решение $x(t) = 0$. Поэтому из (2.27) получаем оценку

$$\|c_{0i}\|_{H^1[0, t_*]} \leq K_2 \|c_{0i}^{(1)}\|_{H^1[0, t_*]} \leq K_3 \|f_i\|_{L_2[0, t_*]}, \quad (2.43)$$

где константа K_3 не зависит от номера i и функций $f_i(t)$.

Для номера $i = 1$ получаем неравенство $\|c_{01}\|_{H^1} \leq K_4 \|c_{00}\|_{H^1}^2$. Константа K_4 определяется значениями t_* , K_3 , $\|r_2\|_C$, $\|R\|_C$. По индукции

$$\|c_{0i}\|_{H^1[0, t_*]} \leq K_4^i \|c_{00}\|_{H^1[0, t_*]}^{i+1}.$$

Поэтому степенной ряд $\sum c_{0i}(t)z^i$ сходится в круге $|z| \leq \beta < K_4^{-1} \|c_{00}\|_{H^1}^{-1}$ равномерно по времени $t \in [0, t_*]$. При фиксированном вещественном значении $z = b_0$ ряд сходится в пространстве $H^1[0, t_*]$, причем абсолютно.

Остается доказать аналогичное утверждение для ряда, формально представляющего функцию $c(t, x, b_0)$. В силу теоремы 2 для решения $c_i(t, x)$ задачи (2.38) с условием $c_0(t) = c_{0i}(t)$ справедлива следующая оценка:

$$\|c_i\|_{H^{1,2}(Q_{t_*})} \leq K_5 \|c_{0i}\|_{H^1[0, t_*]}, \quad K_5 \neq K_5(i, c_{0i}) \quad (c_{0i}(0) = 0).$$

Поэтому ряд $\sum c_i(t, x)b_0^i$ абсолютно сходится в $H^{1,2}(Q_{t_*})$ к некоторой функции $c(t, x, b_0)$, которая по построению коэффициентов $c_i(t, x)$ является в паре с $c_0(t, b_0)$ решением рассматриваемой задачи при $0 \leq b_0 \leq \beta$. \square

В условиях теоремы имеется возможность приближенного построения решения $c(t, x)$ путем последовательного решения линейных краевых задач.

Продолжимость решений. В обыкновенных дифференциальных уравнениях с квадратичной нелинейностью возможен уход решений на бесконечность за конечное время. Реальна такая ситуация и в принятой модели при отсутствии ограничений на параметры. Поэтому обратимся к физическому смыслу слагаемых в (2.2). Первое интегральное слагаемое в правой части уравнения (2.2) в условиях вакууммирования камеры значительно меньше десорбции $J(t) = b(t)q_0^2(t)$. Лишь малая часть водорода, десорбирувавшегося с поверхности, вернется обратно на поверхность. При физически осмысленных наборах параметров сумма первых двух слагаемых в (2.2) отрицательна. Наихудший в смысле накопления водорода на поверхности вариант связан с отсутствием десорбционного оттока ($b_0 = 0$) и наличием адсорбции $\mu s(t)p(t)$. Покажем, что в этом случае исключен уход решения на бесконечность. При $b_0 > 0$ количество водорода в мембране лишь уменьшается (рассматривается экспериментальный метод ТДС). Внешнее давление $p(t) \in [p^-, p^+]$ задано и в эксперименте регулируется.

Такая модель с активной сорбцией и пренебрежимо малым оттоком водорода (формально $b_0 = 0$) является «физической мажорантой». Продолжимость её решений является следствием линейности. В граничном условии (2.2) вместо интеграла с множителем θ_1 будет (непрерывная) функция $p(t)$ и отсутствует вычитаемое $b(t)q^2(t)$. В соответствующей системе (2.18) нет уравнения для переменной $w(t)$ и имеет место представление

$$f_1(t, c_0(t)) = g^{-1}(t)\dot{g}(t)c_0(t) + g(t)\mu s(t)p(t).$$

Функционально-дифференциальное уравнение (2.22) становится скалярным. Функция $f(t, x)$ линейна по $x(t) = c_0(t)$ и, следовательно, глобально липшицева, что упрощает доказательство теоремы 4.

ТЕОРЕМА 6. Пусть для некоторого $t_0 > 0$ в оценке (2.37) выполнено неравенство $B < 1 \forall t_* \in (0, t_0]$ независимо от C^1 -реализации $T(t) \in [T^-, T^+]$. Тогда решение мажорантной краевой задачи продолжимо на $[0, +\infty)$:

$$c(t, x) \in H^{1,2}(Q_*), \quad c_0(t) = c(t, 0) \in H^1[0, t_*] \forall t_* < +\infty.$$

Вследствие теоремы 2 при выборе константы B по формуле (2.36) предположение выполнено при относительно малом $g^+ = g_0 \exp\{-E_g/[RT^+]\}$.

Доказательство. Выполнены все условия теоремы 4. Константа Липшица N для уравнения (2.39) ($b_0 = 0$) определяется по функции $r_1(t)$ и ее можно взять зависящей только от $T^-, T^+ \forall t_* \in (0, t_0]$. Выберем отрезок $[0, t_*]$,

определенный доказательством теоремы 4, для которого решение $c(t, x)$, $c_0(t) = c(t, 0)$, существует и единственно. Функция $c(t, x) \in H^{1,2}(Q_*)$ равномерно непрерывна в прямоугольнике Q_* и, следовательно, непрерывно продолжается на замыкание \overline{Q}_* . Такое продолжение всегда подразумевается. Более того, если фиксировать $c_0(t)$, проделать замены переменных (2.6), (2.8) и считать интегральное слагаемое в уравнении вида (2.9) известной функцией из $L_2(Q_{s_*})$, то вследствие теоремы 2.1 [50, с. 158] получаем $c(t, \cdot) \in H^1[0, \ell] \quad \forall t \in [0, t_*]$. При этом $c(t, \cdot)$ непрерывно зависит от t в норме $H^1[0, \ell]$. Поскольку задача симметрична (в смысле следствия из теоремы 2), то в прямоугольнике \overline{Q}_* выполняется

$$c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad z(t, x) = z(t, \ell - x).$$

Перенесем отсчет времени в $t_* - \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$ — достаточно мало) и повторим для распределений $\bar{c}(x) = c(t_* - \varepsilon, x)$, $\bar{z}(x) = z(t_* - \varepsilon, x)$ приведенные построения, которые не зависят от конкретизации симметричных начальных данных $\bar{c}(x)$, $\bar{z}(x) \in H^1[0, \ell]$ (вместо констант \bar{c} , \bar{z}). В области $(t_* - \varepsilon, t_*) \times (0, \ell)$ решения совпадут, что в силу [7, 60] означает возможность продолжения решения исходной краевой задачи ($b_0 = 0$, $p = p(t)$) на отрезок $[0, 2t_* - \varepsilon]$. В итоге продолжаем решение на промежуток $[0, +\infty)$, поскольку длина отрезка продолжения на каждом шаге не изменяется. \square

Метод проницаемости. Начальные данные $\bar{z}(x) = \psi(x)$, $\bar{c}(x) = \varphi(x)$ в модели (2.1), (2.2) (вместо констант \bar{z} , \bar{c}) определяются начальным насыщением мембраны водородом. Они не являются в общем случае симметричными. К интегро-дифференциальному уравнению вида (2.2) для выходной стороны ($x = \ell$, $g(T(0))q_\ell(0) = \bar{c}(\ell)$) добавится аналогичное уравнение для $x = 0$, в котором интегральное слагаемое заменено на заданную функцию $\mu s p_0(t)$, $g(T(0))q_0(0) = \bar{c}(0)$. Оценка в замечании 3 остается в силе, вместо двух уравнений (2.18) получим систему для переменных $c_0(t)$, $c_\ell(t)$, $w(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{c}_0(t) &= g^{-1}(t)\dot{g}(t)c_0(t) - b(t)g^{-1}(t)c_0^2(t) + \\ &+ g(t)D(t)\partial_x c(t, 0) + g(t)\mu s(t)p_0(t), \quad c_0(0) = \bar{c}(0), \\ \dot{c}_\ell(t) &= g^{-1}(t)\dot{g}(t)c_\ell(t) - b(t)g^{-1}(t)c_\ell^2(t) - g(t)D(t)\partial_x c(t, \ell) \\ &+ g(t)\mu s(t)\theta_1 \exp\{-t\theta_0^{-1}\} w(t), \quad c_\ell(0) = \bar{c}(\ell), \\ \dot{w}(t) &= b(t)g^{-2}(t)\exp\{t\theta_0^{-1}\} c_\ell^2(t), \quad w(0) = 0. \end{aligned}$$

Вместо операторов G, F в (2.16), (2.17) аналогично определим

$$\begin{aligned}\widehat{GF} &= (G_0 F, G_\ell F): \Omega \rightarrow L_2^2[0, t_*], \\ F(c_0, c_\ell)(t, x) &= c(t, x), \quad G_{0,\ell}(u)(t) = \partial_x u|_{x=0,\ell}, \\ \Omega &= \{\hat{c} = (c_0, c_\ell) \in H^1 \times H^1 \mid c_0(0) = \varphi(0), c_\ell(0) = \varphi(\ell)\}.\end{aligned}$$

Тогда (см. неравенства (2.20), (2.21)) справедлива оценка

$$\|\widehat{GF}(\hat{c}_1) - \widehat{GF}(\hat{c}_2)\|_{L_2^2[0, t_*]} \leq \widehat{A}_3 \|\hat{c}_1 - \hat{c}_2\|_{H_2^1[0, t_*]}.$$

Константу \widehat{A}_3 можно считать независимой от $t_* \in (0, t_0]$, $\hat{c}_i \in \Omega(t_*)$, $T(\cdot) \in C^1[0, t_*]$, $T(t) \in [T^-, T^+]$. Решение п.в. $c(t, x) \in H^{1,2}(Q_*)$ краевой задачи для метода проницаемости при малых t_* существует и единственно: теоремы 3, 4 доказаны в векторном варианте. Соответствующее условие $\widehat{B} < 1$ имеет аналогичный физический смысл и, в частности, выполняется при относительно малом $g^+ = g(T^+)$. Теоремы 5, 6 нетрудно перефразировать на случай двух уравнений вида (2.39) для функций $c_0(t)$ и $c_\ell(t)$, в одном из которых интегральное слагаемое заменено на регулируемую непрерывную положительную функцию времени $\mu s(t)p_0(t)$, $p_0(t) \in [p^-, p^+]$.

Отметим следующую особенность рассматриваемой задачи с динамическими граничными условиями. Решение для $t > 0$ однозначно определяется только начальными данными $c(0, x) = \varphi(x)$, $z(0, x) = \psi(x)$. При $\varphi, \psi \in H^1[0, \ell]$ и фиксированном времени $t > 0$ выполняются включения $c(t, \cdot), z(t, \cdot) \in H^1[0, \ell]$. Поэтому целесообразно принять гильбертово пространство $H^1[0, \ell] \times H^1[0, \ell]$ начальных функций φ, ψ в качестве фазового. В силу доказанной (в указанных ограничениях) единственности решения краевых задач для методов ТДС и проницаемости полугрупповое ($t \geq 0$) свойство по времени здесь выполнено. Иными словами, получаем нелинейные полудинамические (определены только для $t \geq 0$) системы в фазовом пространстве $H^1[0, \ell] \times H^1[0, \ell]$. В случае непродолжимости на $[0, +\infty)$ — локальные, если не учитывать физически оправданные ограничения на параметры. По вопросам качественного анализа общих динамических систем в метрических пространствах имеется обширная библиография (см. [32, 42]).

3. КЛАССИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТДС

Кратко приведем математическую модель для случая достаточно мощной вакуумной системы, когда возвратом десорбировавшегося водорода обратно на поверхность можно пренебречь: $\mu s p \approx 0$. С учетом симметричности процессов относительно середины пластины справедливы соотношения

$$q(t) = q_0(t) = q_\ell(t), \quad J(t) = J_0(t) = J_\ell(t), \quad c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad x \in [0, \ell],$$

так что в дальнейшем используем динамическое граничное условие

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0). \quad (3.1)$$

Обычно сокращенно обозначаем $b(t) \equiv b(T(t)) = b_0 \exp\{-E_b/[RT(t)]\}$, $D(t) \equiv D(T(t)) = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}$. Влияние дефектов предполагаем незначительным ($a_i = 0$). Растворение водорода считаем сравнительно быстрым, используем линейную связь концентраций на поверхности и в приповерхностном объеме пластины:

$$c(t, 0) = c_0(t) = g(t)q(t), \quad T(t) \in [T^-, T^+], \quad T(\cdot) \in C^1[0, t_*]. \quad (3.2)$$

В ТДС-эксперименте обычно используется линейный нагрев образца материала: $T(t) = T_0 + \nu t$. Формально $g(t) \equiv g(T(t)) = g_0 \exp\{-E_g/[RT(t)]\}$, но константа $E_g = E_{k^-} - E_{k^+}$ не обязательно положительная. Аррениусовская зависимость коэффициентов от температуры не является принципиальным моментом. Запишем компактно математическую модель:

$$\begin{aligned} c_t(t, x) &= D(t)c_{xx}(t, x), \quad (t, x) \in Q_* \equiv Q_{t_*}, \\ c(0, x) &= \bar{c}_0, \quad c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad x \in [0, \ell], \\ c(t, 0) &= g(t)q(t), \quad \dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0). \end{aligned}$$

Рассмотрим вопрос о классическом решении краевой задачи. Предварительно для упрощения технических выкладок исключим с помощью линейной связи (3.2) переменную $q(t)$ и перейдем к вспомогательному времени

$$t' = \int_0^t D(\tau) d\tau, \quad D(t) \in [D^-, D^+], \quad D^- > 0.$$

За новым временем t' сохраним старое обозначение t .

Выполнив указанные преобразования, получаем задачу:

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad (t, x) \in Q_*, \quad (3.3)$$

$$c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad x \in [0, \ell], \quad (3.4)$$

$$c(0, x) = \bar{c}_0 = \text{const}, \quad x \in [0, \ell], \quad (3.5)$$

$$\dot{c}_0(t) = -\alpha_1(t)c_0^2(t) + \alpha_2(t)c_0(t) + g(t)c_x(t, 0), \quad (3.6)$$

$$c_0(t) = c(t, 0), \quad \alpha_1(t) \equiv b[Dg]^{-1}, \quad \alpha_2(t) \equiv \dot{g}g^{-1}.$$

3.1. Интегро-дифференциальное ТДС-уравнение

Следуя [126, 154], воспользуемся стандартной техникой рядов Фурье и сведем краевую задачу к интегро-дифференциальному уравнению. Обозначим [60] через $C^{1,2}(\overline{Q}_*)$ пространство функций в замкнутом прямоугольнике $\overline{Q}_* \equiv \overline{Q}_{t_*} = [0, t_*] \times [0, \ell]$, у которых существуют в Q_* и продолжимы по непрерывности на \overline{Q}_* непрерывные частные производные $\partial^{\alpha+\beta}/\partial t^\alpha \partial x^\beta$, где α, β — неотрицательные целые числа, $2\alpha + \beta \leq 2$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2. Классическим решением краевой задачи (3.3)–(3.6) будем называть функцию $c(t, x) \in C^{1,2}(\overline{Q}_*)$, удовлетворяющую в области Q_* уравнению диффузии (3.3), начальному условию (3.5), динамическому граничному условию (3.6) и обладающую симметрией (3.4).

Обозначим $A(t) = c_0(t) = c(t, 0)$ и пусть классическое решение задачи существует. Рассмотрим функцию $c^0(t, x) = c(t, x) - A(t)$, для которой

$$c^0(t, 0) = c^0(t, \ell) = 0, \quad c_x^0(t, 0) = -c_x^0(t, \ell).$$

Продолжим ее нечетным образом на отрезок $[-\ell, \ell]$ и далее на \mathbb{R} периодически. При этом $c^0(t, \cdot) \in C^1(\mathbb{R})$ и на интересующем нас отрезке $[0, \ell]$ она разлагается в равномерно сходящийся ряд Фурье по синусам. Эти соображения дают основания искать решение в области Q_* в виде

$$c(t, x) = A(t) + \sum_{n=1}^{\infty} K_n(t) \sin(\pi n x / \ell). \quad (3.7)$$

Проведем формальные выкладки. Подстановка $c(t, x)$ в (3.3) дает

$$\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{K}_n(t) + K_n(t)(\pi n / \ell)^2] \sin(\pi n x / \ell) = -\dot{A}(t). \quad (3.8)$$

Домножая соотношение (3.8) скалярно в $L_2[0, \ell]$ на $\sin(\pi n x / \ell)$, получаем систему дифференциальных уравнений для функций $K_n(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{K}_n(t) + K_n(t)(\pi n / \ell)^2 &= -4\dot{A}(t)/(\pi n), \quad n = 2k - 1, \\ \dot{K}_n(t) + K_n(t)(\pi n / \ell)^2 &= 0, \quad n = 2k, \quad k \in \mathbb{N}. \end{aligned}$$

Для начальных условий положим $t = 0$ в разложении (3.7). С учетом начальных данных (3.5), определений $A(t) = c(t, 0)$ и функции $c^0(t, x)$ для $x \in \mathbb{R}$ получим $K_n(0) = 0$, $K_n(t) \equiv 0$ при $n = 2k$, а при $n = 2k - 1$ ($k \in \mathbb{N}$)

$$K_n(t) = -\frac{4}{\pi n} \int_0^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau, \quad \varepsilon_n(t) \equiv \exp\{-(\pi n / \ell)^2 t\}. \quad (3.9)$$

Будем использовать символ \sum' как знак суммы по нечетным натуральным n . По построению выполняется симметрия $c(t, x) = c(t, \ell - x)$ и остается только формальное согласование с граничным условием (3.6). После

подстановки представления (3.7) в (3.6), допуская почленное дифференцирование ряда, получаем основное уравнение для определения $A(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{A}(t) = & -\alpha_1(t)A^2(t) + \alpha_2(t)A(t) - \\ & - \alpha_3(t) \sum' \int_0^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau, \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\alpha_1 = b[Dg]^{-1}, \quad \alpha_2 = \dot{g}g^{-1}, \quad \alpha_3 = 4g\ell^{-1}, \quad \sum' = \sum_{n=1,3,5,\dots}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 3. Решением уравнения (3.10) на отрезке времени $I = [0, t^+]$ будем называть функцию $A \in C^1(I)$, удовлетворяющую (3.10) при $t \in I$ и начальному условию $A(0) = \bar{c}_0$. При этом предполагается сходимостъ рядов справа $\forall t \in I$, производные на границе I односторонние.

Специфика уравнения — в «хвосте» $\sum' \int_0^t$. Если бы на его месте была функция времени, не зависящая от A , то имели бы уравнение Риккати, достаточно подробно изученное в теории дифференциальных уравнений [25]. Производная \dot{A} входит в обе части уравнения. Справа нельзя использовать интегрирование по частям (чтобы избавиться от производной A) — один из рядов будет расходящимся. Здесь возникает аналогия с функционально-дифференциальными уравнениями нейтрального типа, изучение которых требует более сложной техники [81]. По причине расходимости ряда нельзя менять знаки суммы и интеграла в правой части уравнения (3.10). Более кратко вывод интегро-дифференциального уравнения термодесорбции можно осуществить с помощью функции Грина (см. раздел 1.4 главы V).

Сразу отметим, что если на I есть решение ($A \in C^1(I)$), то ряд

$$\sum' \int_0^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau$$

сходится на I равномерно и абсолютно: в силу ограниченности $|\dot{A}| \leq L$

$$\left| \int_0^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau \right| \leq L \int_0^t \varepsilon_n(t - \tau) d\tau \leq \frac{L\ell^2}{\pi^2 n^2}.$$

Мажорантный числовой ряд сходится. Модуль суммы исходного ряда оценивается величиной $L\ell^2/8$.

Исходная краевая задача термодесорбции сведена к интегро-дифференциальному уравнению (3.10) в следующем смысле. Пусть решение $A(t)$ существует на отрезке $I = [0, t^+]$. Определим краевую задачу:

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \bar{c}_0, \quad c(t, 0) = c(t, \ell) = A(t).$$

Краевые задачи I рода хорошо изучены [60]. Из симметрии начальных и граничных условий следует $c(t, x) = c(t, \ell - x)$. Классическое решение существует, единственно и представимо сходящимся в $C^{1,2}$ тригонометрическим рядом. Поэтому построенный формальный ряд (3.7) будет представлять классическое решение и проведенные с ним преобразования правомерны.

3.2. Построение решения

От стандартного уравнения Риккати уравнение (3.10) отличается тем, что вместо дифференциального оператора d/dt участвует интегро-дифференциальный, «отягощенный» рядом \sum' . Поэтому сначала рассмотрим функционально-дифференциальную задачу на отрезке $I = [0, t^+]$:

$$\dot{A}(t) + \alpha_3(t) \sum' \int_0^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau = f(t), \quad (3.11)$$

$$A(0) = \bar{c}_0, \quad \alpha_3 = 4g\ell^{-1} \in C^1(I), \quad f \in C(I).$$

Обозначим $B(t) = \dot{A}(t)$ и определим итерационную процедуру:

$$B_0(t) = 0 \quad (A_0(t) = \bar{c}_0), \quad B_{k+1}(t) + \alpha_3(t) \sum' \int_0^t B_k(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau = f(t).$$

Когда функция B_k непрерывна, то справедлива оценка $|B_k| \leq L_k$ на I и ряд \sum' абсолютно и равномерно сходится (мажорируется сходящимся числовым рядом). В силу $B_0, B_1 = f \in C(I)$ последовательность $B_k(t)$ на отрезке I определена корректно и имеет место включение $B_k \in C(I)$.

Перейдем к исследованию сходимости. Следуя стандартной схеме, вместо последовательности B_k рассмотрим функциональный ряд

$$B_0 + (B_1 - B_0) + (B_2 - B_1) + \dots, \quad t \in [0, t^+].$$

В дальнейшем используем норму пространства $C(I)$: $\|\cdot\| = \|\cdot\|_{C(I)}$.

Перейдем к оценкам: $\|B_0\| = 0, \|B_1 - B_0\| = \|f\|$,

$$|B_2(t) - B_1(t)| = \left| \alpha_3(t) \sum' \int_0^t f(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau \right| \leq \|\alpha_3\| \cdot \|f\| \cdot \Psi(t),$$

$$\Psi(t) \equiv \sum' \int_0^t \varepsilon_n(t - \tau) d\tau = \sum' (n\pi/\ell)^{-2} [1 - \exp\{-(n\pi/\ell)^2 t\}].$$

Ряд для функции Ψ на отрезке времени I мажорируется числовым рядом $\sum' (\ell/n\pi)^2$. Свойства функции $\Psi(t)$: $\Psi(0) = 0, \Psi(t) > 0$ при $t > 0$,

$\Psi(t)$ монотонно возрастает, $\Psi(t) \leq \ell^2/8$. Каждое слагаемое — непрерывная функция, поэтому $\Psi \in C(I)$, $\|\Psi\| = \Psi(t^+)$. Получили оценку

$$\|B_2 - B_1\| \leq \|\alpha_3\| \cdot \|f\| \cdot \Psi(t^+).$$

Ищем локальное решение, продолжимость требует отдельного изучения. Фиксируем момент времени t^+ так, чтобы $\|\alpha_3\| \cdot \Psi(t^+) \leq r < 1$. Тогда

$$\begin{aligned} \|B_2 - B_1\| &\leq r\|f\|, \\ \|B_3 - B_2\| &\leq \left| \alpha_3(t) \sum' \int_0^t |B_2(\tau) - B_1(\tau)| \varepsilon_n(t - \tau) d\tau \right| \leq \\ &\leq \|\alpha_3\| \cdot \|B_2 - B_1\| \cdot \Psi(t^+) \leq r\|B_2 - B_1\| \leq r^2\|f\|. \end{aligned}$$

Продолжая указанный процесс, получаем $B_k \Rightarrow B \in C(I)$, причем

$$\|B\| \leq \|B_0\| + \|B_1 - B_0\| + \dots \leq \rho\|f\|, \quad \rho = (1 - r)^{-1}. \quad (3.12)$$

Оценка (3.12) влечет непрерывную зависимость $B = \dot{A}$ от правой части f .

ЛЕММА 6. Для достаточно малых значений $t^+ > 0$ ($\|\alpha_3\| \Psi(t^+) < 1$) решение $A \in C^1(I)$ уравнения (3.11) существует и единственно $\forall f \in C(I)$.

Доказательство. Существование доказано: $A(t) = \bar{c}_0 + \int_0^t B(\tau) d\tau$. Пусть найдется другое решение $F \in C^1(I)$. Пользуясь линейностью интегродифференциального уравнения (3.11) (вычитая из одного равенства другое), из оценки (3.12) находим $\|B - \dot{F}\| = 0$, т. е. $A = F$ на отрезке времени I . Если решение F существует на меньшем отрезке $J = [0, t^0]$, то уменьшим значение t^+ до t^0 ($\Psi(t) \rightarrow 0$ монотонно при $t \rightarrow 0$). Тогда $A = F$ на J и решение A является продолжением F с отрезка J на I . \square

Замечание 1. Условие $\|\alpha_3\| \Psi(t^+) < 1$ выполнено и без ограничения на величину t^+ , если выполнено $\|g\| < 2/\ell$, поскольку $\alpha_3 = 4g/\ell$, $\Psi \leq \ell^2/8$. Эти ограничения — лишь дань технике сжимающих отображений.

ТЕОРЕМА 7. Решение $A \in C^1(I)$ уравнения (3.11) с непрерывной правой частью f существует и единственно на любом отрезке времени $I = [0, t^+]$, причем справедлива оценка вида $\|\dot{A}\| \leq R\|f\|$, $R = \text{const}$.

Доказательство. С учетом $T(t) \in [T^-, T^+]$ выберем момент t_1^+ так, чтобы

$$\|\alpha_3\| \cdot \Psi(t_1^+) \leq r < 1, \quad \|\cdot\| = \|\cdot\|_{C(I)}.$$

Строим решение на отрезке $I_1 = [0, t_1^+]$ согласно лемме 6. Вследствие оценки (3.12) имеем $\|\dot{A}\|_{I_1} \leq \rho \|f\|_{I_1}$. Индекс указывает отрезок, на котором вычисляется норма пространства C . Рассмотрим уравнение (3.11) на следующем отрезке $I_2 = [t_1^+, 2t_1^+]$ с начальными данными $A(t_1^+)$:

$$\dot{A}(t) + \alpha_3(t) \sum' \varepsilon_n(t) \int_{t_1^+}^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(-\tau) d\tau = \tilde{f}(t),$$

$$\tilde{f}(t) \equiv f(t) - \alpha_3(t) \sum' \varepsilon_n(t) \int_0^{t_1^+} \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(-\tau) d\tau.$$

С учетом $\varepsilon_n(t) = \varepsilon_n(t - t_1^+) \varepsilon_n(t_1^+)$, $\varepsilon_n(-\tau) = \varepsilon_n(t_1^+ - \tau) \varepsilon_n(-t_1^+)$, $\varepsilon_n(0) = 1$, после переноса отсчета времени в момент t_1^+ получим задачу вида (3.11). Из оценки (3.12) следует неравенство $\|\dot{A}\|_{I_2} \leq \rho \|\tilde{f}\|_{I_2}$. Оценим $\|\tilde{f}\|_{I_2}$:

$$|\tilde{f}(t)| \leq |f(t)| + |\alpha_3(t)| \sum' \varepsilon_n(t - t_1^+) \varepsilon_n(t_1^+) \int_0^{t_1^+} |\dot{A}(\tau)| \varepsilon_n(-\tau) d\tau \leq$$

$$\leq |f(t)| + \|\alpha_3\|_{I_2} \|\dot{A}\|_{I_1} \Psi(t_1^+), \quad 0 < \varepsilon_n(t - t_1^+) \leq 1, \quad t \in I_2,$$

$$\|\tilde{f}\|_{I_2} \leq \|f\|_{I_2} + r \|\dot{A}\|_{I_1} \leq \|f\|_{I_2} + r(1 - r)^{-1} \|f\|_{I_1}.$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \|\dot{A}\|_{I_2} &\leq \rho \|\tilde{f}\|_{I_2} \leq \rho (\|f\|_{I_2} + r \rho \|f\|_{I_1}) \leq \\ &\leq \rho (1 + r \rho) \|f\|_{I_1 \cup I_2} = \rho^2 \|f\|_{I_1 \cup I_2}. \end{aligned}$$

Сопоставляя этот результат с $\|\dot{A}\|_{I_1} \leq \rho \|f\|_{I_1}$, $0 < r < 1$, имеем

$$\|\dot{A}\|_{I_1 \cup I_2} \leq \rho^2 \|f\|_{I_1 \cup I_2}, \quad \rho = (1 - r)^{-1}.$$

Аналогичным образом переходим к отрезку $I_3 = [2t_1^+, 3t_1^+]$:

$$\dot{A}(t) + \alpha_3(t) \sum' \varepsilon_n(t) \int_{2t_1^+}^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(-\tau) d\tau = \hat{f}(t),$$

$$\hat{f}(t) \equiv f(t) - \alpha_3(t) \sum' \varepsilon_n(t) \int_0^{2t_1^+} \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(-\tau) d\tau.$$

Преобразуем уравнение с учетом $\varepsilon_n(t) = \varepsilon_n(t - s) \varepsilon_n(s)$:

$$\dot{A}(t) + \alpha_3(t) \sum' \varepsilon_n(t - 2t_1^+) \int_{2t_1^+}^t \dot{A}(\tau) \varepsilon_n(2t_1^+ - \tau) d\tau = \hat{f}(t), \quad t \in I_3.$$

Если перенести начало отсчета времени в $2t_1^+$, то получим уравнение (3.11) в условиях леммы 6, только с соответствующей функцией α_3 и \hat{f} вместо f . Из оценки (3.12) получаем $\|\dot{A}\|_{I_3} \leq \rho \|\hat{f}\|_{I_3}$. Остается оценить \hat{f} при $t \in I_3$:

$$\begin{aligned} |\hat{f}(t)| &\leq |f(t)| + |\alpha_3(t)| \sum' \left\{ \int_0^{t_1^+} |\dot{A}(\tau)| \varepsilon_n(t - \tau) d\tau + \int_{t_1^+}^{2t_1^+} \dots \right\} = \\ &= |f| + |\alpha_3| \sum' \left\{ \varepsilon_n(t - t_1^+) \varepsilon_n(t_1^+) \int_0^{t_1^+} |\dot{A}(\tau)| \varepsilon_n(-\tau) d\tau + \dots \right\}. \end{aligned}$$

При $t \in I_3$ имеем $0 < \varepsilon_n(t - t_1^+) < 1$, $0 < \varepsilon_n(t - 2t_1^+) \leq 1$ и

$$\begin{aligned} |\hat{f}(t)| &\leq |f| + |\alpha_3| \sum' \left\{ \varepsilon_n(t_1^+) \int_0^{t_1^+} |\dot{A}(\tau)| \varepsilon_n(-\tau) d\tau + \dots \right\} \leq \\ &\leq |f| + |\alpha_3| \sum' \left\{ \|\dot{A}\|_{I_1} \int_0^{t_1^+} \varepsilon_n(t_1^+ - \tau) d\tau + \dots \right\} \leq \\ &\leq \|f\|_{I_3} + \|\alpha_3\|_I \Psi(t_1^+) \{ \|\dot{A}\|_{I_1} + \|\dot{A}\|_{I_2} \}, \\ \|\hat{f}\|_{I_3} &\leq \|f\|_{I_3} + r \|\dot{A}\|_{I_1} + r \|\dot{A}\|_{I_2} \leq \\ &\leq \|f\|_{I_3} + r\rho \|f\|_{I_1} + r\rho^2 \|f\|_{I_1 \cup I_2} \leq \\ &\leq (1 + r\rho + r\rho^2) \|f\|_{I_1 \cup I_2 \cup I_3} = \rho^2 \|f\|_{I_1 \cup I_2 \cup I_3}. \end{aligned}$$

Получаем оценку

$$\|\dot{A}\|_{I_1 \cup I_2 \cup I_3} \leq \rho^3 \|f\|_{I_1 \cup I_2 \cup I_3}.$$

Так по шагам склеиваем непрерывную на I функцию $A(t)$, которая на каждом подотрезке длины t_1^+ удовлетворяет уравнению (3.11). По построению разрывы $\dot{A}(t)$ могут быть только первого рода в точках сопряжения подотрезков, но тогда в \sum' слагаемые будут непрерывны, а ограниченность $|\dot{A}|$ на I обеспечит абсолютную и равномерную сходимость. Из непрерывности второго слагаемого слева в уравнении (3.11) следует непрерывность \dot{A} , т.е. $A \in C^1(I)$. Единственность решения имеет место по построению (последовательно на I_1, I_2, \dots). На отрезке $I = [0, t^+]$ справедлива оценка $\|\dot{A}\| \leq R \|f\|$, $R = (1 - r)^{-N}$. \square

Вспомним, что в исходном нелинейном уравнении (3.10) вместо неоднородности $f(t)$ фигурирует квадратичная функция $\alpha_1(t)A^2(t) + \alpha_2(t)A(t)$.

Рассмотрим новую итерационную схему:

$$\begin{aligned} A_0(t) = \bar{c}_0, \quad B_0(t) = 0, \quad A_{k+1}(t) = \bar{c}_0 + \int_0^t B_{k+1}(\tau) d\tau, \\ B_{k+1}(t) + \alpha_3(t) \sum' \int_0^t B_{k+1}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau = -\alpha_1(t) A_k^2 + \alpha_2(t) A_k. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Это эквивалентно

$$\begin{aligned} \dot{A}_{k+1}(t) + \alpha_3(t) \sum' \int_0^t \dot{A}_{k+1}(\tau) \varepsilon_n(t - \tau) d\tau = \\ = -\alpha_1(t) A_k^2(t) + \alpha_2(t) A_k(t). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Последовательности функций $B_k \in C(I)$, $A_k \in C^1(I)$ корректно определены на любом фиксированном отрезке времени $[0, t^+]$. Решения B_{k+1} при фиксированных функциях A_k определяются дифференциальным уравнением (3.11) (линейным по искомой функции B_{k+1}) в силу теоремы 7.

ЛЕММА 7. При достаточно малых значениях момента времени $t^+ > 0$ последовательность функций B_k ограничена: $\|B_k\|_{C(I)} \leq M = \text{const}$.

Доказательство. Выберем t^+ из условия $\|\alpha_3\|_I \Psi(t^+) \leq r < 1$, чтобы была справедлива оценка (3.12). Впрочем, на начальном этапе можно и не ограничивать t^+ в силу теоремы 7 ($\|\dot{A}\| \leq R\|f\|$). Применительно к итерационному процессу (3.13) имеем ($\alpha_4 = -\alpha_1 \bar{c}_0^2 + \alpha_2 \bar{c}_0$, $\alpha_5 = \alpha_2 - 2\alpha_1 \bar{c}_0$):

$$\begin{aligned} \|B_{k+1}\|_I &\leq \rho \|- \alpha_1 A_k^2 + \alpha_2 A_k\|_I = \\ &= \rho \left\| \alpha_4 + \alpha_5 \int_0^t B_k d\tau - \alpha_1 \left(\int_0^t B_k d\tau \right)^2 \right\|_I \leq \\ &\leq \rho \left[\|\alpha_4\|_I + t^+ \|\alpha_5\|_I \cdot \|B_k\|_I + t^{+2} \|\alpha_1\|_I \cdot \|B_k\|_I^2 \right]. \end{aligned}$$

Итак, получена оценка вида

$$\|B_{k+1}\| \leq \beta_0 + \beta_1 t^+ \|B_k\| + \beta_2 t^{+2} \|B_k\|^2.$$

Отметим, что с уменьшением момента времени t^+ константы β_i будут разве лишь уменьшаться, но, вообще говоря, не до нуля.

Рассмотрим скалярную квадратичную функцию $f(x) = \beta_1 t^+ x + \beta_2 t^{+2} x^2$, $x \geq 0$. При любом ограничении $0 \leq x \leq M$ можно ограничиться такими малыми $t^+ \leq \varepsilon$, что $0 \leq f(x) \leq \gamma x$, $0 < \gamma < 1$. Например, $\beta_1 t^+ \leq \gamma/2$ и $\beta_2 t^{+2} M \leq \gamma/2$. Если, в частности, полагать $M = 1/t^+$, то, при сохранении оценки для функции $f(x)$ с константой γ , за счет уменьшения величины t^+

увеличиваем значение M . Константы β_i можно зафиксировать при каком-то t^+ , а потом уменьшать t^+ при неизменных значениях β_i .

Фиксируем t^+ столь малым, чтобы выполнялись неравенства

$$\|\alpha_3\| \cdot \Psi(t^+) \leq r < 1, \quad \|B_{k+1}\| \leq \beta_0 + \gamma \|B_k\|, \quad 0 < \gamma < 1, \quad \|B_k\| \leq M.$$

Подчеркнем, что неравенство для функции B_{k+1} здесь написано при условии, что $\|B_k\| \leq M$. Константой M , которую можно увеличивать, уменьшая значение момента времени t^+ , распорядимся несколько позже.

В силу определения $B_0 = 0$ справедливо неравенство $\|B_1\| \leq \beta_0$. Величина $\beta_0 = \rho \|\alpha_4\|$ с уменьшением t^+ не увеличивается, но и не стремится в общем случае к нулю. Считаем $M > \beta_0$ (выбором t^+). Тогда

$$\|B_2\| \leq \beta_0 + \gamma \|B_1\| \leq \beta_0 + \gamma \beta_0.$$

Если бы и $\beta_0 + \gamma \beta_0 < M$, то удалось бы продолжить упрощенную оценку

$$\|B_3\| \leq \beta_0 + \gamma \|B_2\| \leq \beta_0 + \gamma \beta_0 + \gamma^2 \beta_0.$$

Замечаем, что если сразу выбором достаточно малого значения t^+ обеспечить для M (взяв, например, $M = 1/t^+$) выполнение неравенства

$$\beta_0(1 + \gamma + \gamma^2 + \dots) = \beta_0(1 - \gamma)^{-1} \leq M,$$

то все упрощенные оценки будут правомерны и $\|B_k\| \leq M \quad \forall k \geq 0$. \square

Замечание 2. Выбор значения t^+ конструктивен. Рассмотрим простейший вариант. Фиксируем $r < 1$ и t^+ из условия $4g(t^+) \Psi(t^+)/\ell \leq r$. Ряд для функции $\Psi(t)$ быстро сходится. При этих r , t^+ вычисляем и фиксируем β_i по начальной концентрации \bar{c}_0 и коэффициентам D , g , b модели. Затем для некоторого $\gamma \in (0, 1)$, уменьшая t^+ (если необходимо), добиваемся

$$\beta_1 t^+ \leq 0.5 \gamma, \quad \beta_2 t^+ \leq 0.5 \gamma, \quad M = [t^+]^{-1} \geq \beta_0(1 - \gamma)^{-1}.$$

Затем можно вернуться к исходному времени.

ТЕОРЕМА 8. Для достаточно малых значений $t^+ > 0$ гладкое решение $A \in C^1(I)$ функционально-дифференциального уравнения (3.10) на отрезке времени $I = [0, t^+]$ существует и единственно.

Доказательство. С учетом $A_k(0) = \bar{c}_0$, $\dot{A}_k = B_k$ из (3.13) получаем

$$\begin{aligned} B_{k+2}(t) - B_{k+1}(t) + \alpha_3(t) \sum_0^t [B_{k+2}(\tau) - B_{k+1}(\tau)] \varepsilon_n(t - \tau) d\tau \\ = -\alpha_1(t) [A_{k+1}^2(t) - A_k^2(t)] + \alpha_2(t) [A_{k+1}(t) - A_k(t)] \\ = \left\{ \alpha_5 - \alpha_1 \int_0^t (B_{k+1} + B_k) d\tau \right\} \cdot \int_0^t (B_{k+1} - B_k) d\tau. \end{aligned}$$

Выберем t^+ столь малым, чтобы в силу леммы 7 выполнялось

$$\|\alpha_3\|_I \Psi(t^+) \leq r < 1, \quad \|B_k\|_I \leq M = [t^+]^{-1}.$$

С учетом оценки (3.12) для уравнения (3.11) имеем

$$\begin{aligned} \|B_{k+2} - B_{k+1}\| &\leq \rho \{ \|\alpha_5\| + 2\|\alpha_1\|Mt^+ \} \times \\ &\times \|B_{k+1} - B_k\| t^+ = \beta t^+ \|B_{k+1} - B_k\|. \end{aligned}$$

Фиксируем β и дальнейшим уменьшением t^+ добиваемся сжатия

$$\|B_{k+2} - B_{k+1}\| \leq s \|B_{k+1} - B_k\|, \quad 0 < s < 1.$$

Далее в доказательстве существования и единственности решения (3.10) $A \in C^1(I)$ следуем схеме сжатых отображений. Для решения $B(t) = \dot{A}(t)$ получаем оценку ($B_0 = 0$): $\|B\| \leq \|B_1\|/(1-s)$. \square

Замечание 3. По физическому смыслу продолжимость решения интегро-дифференциального уравнения (3.10) (диффузионной краевой задачи термодесорбции) нас интересует с ростом времени. Здесь важно, что при квадрате концентрации коэффициент отрицательный и отделен от нуля. Это исключает неограниченный рост решения за конечное время. Из-за относительной малости $\alpha_1(t)$ (коэффициента десорбции $b(t)$) вначале существенно второе положительное слагаемое в правой части (3.10). По мере роста функции $A(t)$ усиливается влияние отрицательных квадратичного и интегрального слагаемых. Рост сменится спадом, в третьем слагаемом появится положительный прирост. При подходе к нулю $A^2 = o(A)$ и снова определяющей окажется линейная положительная часть, что не дает графику $A(t)$ пересечь ось абсцисс. В физически реальном диапазоне параметров при численном моделировании нет проблем с продолжимостью: как и в эксперименте по мере нагрева наблюдается активизация десорбционного потока, который затем асимптотически спадает вследствие исчерпания водорода в образце. Результаты численного моделирования представлены в [126, 154]. Основной результат состоит в том, что рассмотренные краевые задачи с нелинейными динамическими граничными условиями математически корректны (разрешимы в обобщенном и классическом смысле).

4. СТАЦИОНАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И СОПРЯЖЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Обратимся к методу концентрационных импульсов ($T(t) = \bar{T}$) для модели с обратимым захватом ($a_i > 0$). В силу периодичности входной концентрации (1.10) со временем устанавливается режим стационарных колебаний в объеме мембраны и, соответственно, плотности выходного десорбционного потока. Этот режим не зависит от начального распределения диффузанта.

Уравнение колебаний. Проинтегрируем сначала линейное по z уравнение (1.2) и подставим выражение для $z(t, x)$ в уравнение (1.1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_1 a_2 \int_0^t \exp\{[\tau - t]a_2\} c(\tau, x) d\tau + \chi(t, x). \quad (4.1)$$

С ростом времени экспоненциально убывает влияние начальных данных $z(0, x) = \bar{z}(x)$, $c(0, x) = \bar{c}(x)$: в уравнении (4.1) неоднородность $\chi(t, x)$ равна $a_2 \exp\{-a_2 t\} \bar{z}(x)$, а под интегралом при $\tau = 0$ имеем $\exp\{-a_2 t\} \bar{c}(x)$. Коэффициенты модели рассматриваются при постоянной заданной температуре $T(t) = \bar{T}$, при которой проводится эксперимент МКИ.

Для описания предельных стационарных колебаний нужно рассмотреть уравнение (4.1) при формально неограниченном росте времени t . Остановимся на интегральном слагаемом. Представим интеграл суммой:

$$\exp\{-a_2 t\} \int_0^t \exp\{a_2 \tau\} c(\tau, x) d\tau = \exp\{-a_2 t\} \int_0^{t_0} \dots + \exp\{-a_2 t\} \int_{t_0}^t \dots$$

Для фиксированного t_0 первое слагаемое экспоненциально убывает. Выберем $t_0 \geq t_*$, когда колебания можно считать установившимися. При этом разность $t - t_0$ считаем такой, чтобы пренебречь первым слагаемым ($t \geq t_1 \gg t_0 \geq t_* \gg 1$). Рассмотрим интервал $t = t_0 + m\sigma + \tilde{t}$, $\tilde{t} \in (0, \sigma)$, где $\sigma = 2\pi/\omega$ — период колебаний, m — достаточно большое натуральное число. Тогда в силу периодичности по времени $c(\tau + \sigma, x) = c(\tau, x)$ и

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t \dots &= \int_{t_0}^{t_0+\sigma} \exp\{a_2 \tau\} c(\tau, x) d\tau + \int_{t_0+\sigma}^{t_0+2\sigma} \exp\{a_2 \tau\} c(\tau, x) d\tau + \dots \\ &= \int_{t_0}^{t_0+\sigma} \exp\{a_2 \tau\} c d\tau + \exp\{a_2 \sigma\} \int_{t_0}^{t_0+\sigma} \exp\{a_2 \tau\} c d\tau + \dots = \\ &= FR + \exp\{a_2 m\sigma\} \int_{t_0}^{t_0+\tilde{t}} \exp\{a_2 \tau\} c(\tau, x) d\tau, \end{aligned}$$

$$F \equiv (1 + \exp\{a_2\sigma\} + \dots + \exp\{a_2(m-1)\sigma\}) =$$

$$= \frac{1 - \exp\{ma_2\sigma\}}{1 - \exp\{a_2\sigma\}}, \quad R \equiv \int_{t_0}^{t_0+\sigma} \exp\{a_2\tau\} c(\tau, x) d\tau.$$

Умножим результат на функцию $\exp\{-a_2t\}$. С ростом m получим:

$$\exp\{-a_2t\} \int_{t_0}^t \dots \longrightarrow -R \exp\{-(t_0 + \tilde{t})a_2\} (1 - \exp\{a_2\sigma\})^{-1} +$$

$$+ \int_{t_0}^{t_0+\tilde{t}} \exp\{[\tau - (t_0 + \tilde{t})]a_2\} c(\tau, x) d\tau.$$

Формально можно считать, что начало отсчета времени перенесено в момент $m\sigma$ ($m \gg 1$). Итак, интегральное слагаемое в (4.1) для рассматриваемых t имеет следующий вид:

$$a_1 a_2 \int_0^t \dots = a_1 a_2 \int_{t_0}^{t_0+\tilde{t}} \exp\{[\tau - (t_0 + \tilde{t})a_2]\} c(\tau, x) d\tau +$$

$$+ A \int_{t_0}^{t_0+\sigma} \exp\{[\tau - (t_0 + \tilde{t})a_2]\} c(\tau, x) d\tau, \quad \tilde{t} \in (0, \sigma).$$

Здесь обозначили $A = a_1 a_2 [\exp\{a_2\sigma\} - 1]^{-1}$. Теперь удобно снова перенести начало отсчета времени в момент $t_0 + \sigma$ (для описания стационарных колебаний это несущественно). Новое время \tilde{t} , чтобы не усложнять обозначения, опять обозначим через t . Тогда на периоде $(0, \sigma)$ получаем следующее уравнение стационарных колебаний концентрации диффундирующего водорода в объеме мембраны:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + (a_1 a_2 + A) \int_0^t \exp\{[\tau - t]a_2\} c(\tau, x) d\tau +$$

$$+ A \int_t^\sigma \exp\{[\tau - t]a_2\} c(\tau, x) d\tau, \quad (t, x) \in (0, \sigma) \times (0, \ell).$$

Это уравнение с последействием: на скорость изменения концентрации растворенного атомарного водорода в данный момент влияет предыстория из предыдущего периода. Обратимый захват ($a_i \neq 0$) влияет на перенос не только мгновенно, но и интегрально (определенная инерционность соответствует физическому смыслу). С увеличением времени $t \in (0, \sigma)$ более отдаленная предыстория влияет меньше. В дальнейшем воспользуемся ком-

пактной записью двух интегральных слагаемых в виде одного интеграла:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + \int_0^\sigma H(t, \tau) c(\tau, x) d\tau, \quad t \in (0, \sigma), \\ H(t, \tau) &= (a_1 a_2 + A) \exp\{[\tau - t]a_2\}, \quad 0 \leq \tau \leq t, \\ H(t, \tau) &= A \exp\{[\tau - t]a_2\}, \quad t < \tau \leq \sigma.\end{aligned}\quad (4.2)$$

Формально в (4.2) можно усмотреть причинно-следственное противоречие: на скорость изменения концентрации $c(t, x)$ по времени t влияют и будущие значения $c(\tau, x)$. Но в силу периодичности это будущее является влиянием прошлого периода. При необходимости с учетом соотношений $A + a_1 a_2 = A \exp\{a_2 \sigma\}$, $c(\tau \pm \sigma, x) = c(\tau, x)$ уравнение можно записать в форме, явно выделив последствие периода установившихся колебаний концентрации:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + B \int_{t-\sigma}^t \exp\{[\tau - t]a_2\} c(\tau, x) d\tau, \\ B &\equiv a_1 a_2 \exp\{a_2 \sigma\} [\exp\{a_2 \sigma\} - 1]^{-1}, \quad (t, x) \in (0, \sigma) \times (0, \ell).\end{aligned}$$

При $a_2 \rightarrow 0$ особенность в выражении B раскрывается как $B = a_1/\sigma$.

Замечание 1. Следует подчеркнуть: в отличие от уравнения (4.1) на полуоси времени, в уравнении (4.2) не следует увеличивать время t неограниченно: соотношение написано для интервала длины $\sigma = 2\pi/\omega$ с новым началом отсчета времени для периода установившихся колебаний. Далее по возрастанию времени решение $c(t, x)$ продолжается периодически ($H(0, \tau) = H(\sigma, \tau)$). Этот предельный режим колебаний в исходной модели достигается лишь асимптотически. Практически — при $t \gg 1$.

Далее удобно, чтобы новое начало отсчета времени, когда колебания концентрации можно считать установившимися, совпадало с включением диссоциатора (время всегда можно увеличить). Тогда интервал $(0, \sigma/2)$ соответствует включению, а $(\sigma/2, \sigma)$ — выключению. Период подбирается так, чтобы на полупериодах выходной десорбционный поток водорода практически достигал стационарных уровней $J \approx \bar{J}$, $J \approx \bar{J}_h > \bar{J}$. Это используется при идентификации модели: выходы на горизонтальные асимптоты $J = \bar{J}$, $J = \bar{J}_h$ соответствуют линейным распределениям концентрации, рассчитываемых аналитически.

Сопряженные уравнения. В общей постановке задача параметрической идентификации состоит в определении коэффициентов модели по измерениям. Возникает проблема поиска и выбора уравнений, связывающих в сравнительно простой форме оцениваемые величины с измерениями.

Изложим пока только принципиальную схему параметрической идентификации модели на основе общей техники сопряженных уравнений математической физики [57] (подробнее см. главу V). Рассмотрим в области $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$ уравнение $c_t = \mathcal{A}c$ с определенными краевыми условиями, где \mathcal{A} — заданный интегро-дифференциальный оператор. Используя формулу интегрирования по частям, для произвольной достаточно гладкой «пробной» функции $\psi(t, x)$ получим:

$$0 = \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi \{c_t - \mathcal{A}c\} dx dt = \dots = \int_0^{t_*} \int_0^\ell c \{\psi_t - \mathcal{A}^* \psi\} dx dt + f.$$

Здесь слагаемое f содержит только величины, связанные с краевыми условиями. Если фиксировать решение $\psi(t, x)$ сопряженного уравнения $\psi_t = \mathcal{A}^* \psi$, то получим соотношение $f = 0$, содержащее искомые параметры и экспериментальные данные. Подчеркнем, что для сопряженного уравнения не фиксируются краевые условия. Именно с ними часто связаны основные аналитические трудности. Выбирая теперь различные «простые» решения $\psi_i(t, x)$ из бесконечного их числа, получаем систему уравнений $f_i = 0$ для оценивания параметров модели. Для рассматриваемой задачи функции $\psi(t, x)$ подбираются методом разделения переменных: $\psi(t, x) = \beta(t)\gamma(x)$.

Следуя этой установке, возьмем функцию $\psi(t, x)$ с необходимыми аналитическими свойствами, чтобы воспользоваться формулой интегрирования по частям. Проведем тождественные преобразования:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^\sigma \int_0^\ell \psi \left\{ c_t - Dc_{xx} + a_1 c - \int_0^\sigma H(t, \tau) c(\tau, x) d\tau \right\} dx dt = \\ &= \int_0^\sigma \int_0^\ell \psi(t, x) \{c_t - Dc_{xx} + a_1 c\} dx dt - \\ &- \int_0^\sigma \int_0^\ell \psi(t, x) \int_0^\sigma H(t, \tau) c(\tau, x) d\tau dx dt = \dots = \\ &= \int_0^\ell (\psi c)|_{t=0}^\sigma dx - \int_0^\sigma D(c_x \psi)|_{x=0}^\ell dt + \int_0^\sigma D(\psi_x c)|_{x=0}^\ell dt. \end{aligned} \quad (4.3)$$

В окончательном результате не приводится двойной интеграл, который сделаем нулевым, подчинив ψ сопряженному к (4.2) уравнению

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi - \int_0^\sigma H(\tau, t) \psi(\tau, x) d\tau, \quad t \in (0, \sigma). \quad (4.4)$$

Под интегралом $H(\tau, t)$ в отличие от $H(t, \tau)$ в (4.2). Более подробно:

$$\begin{aligned} \int_0^\sigma \dots &= (a_1 a_2 + A) \int_t^\sigma \exp\{[t - \tau]a_2\} \psi(\tau, x) d\tau + \\ &+ A \int_0^t \exp\{[t - \tau]a_2\} \psi(\tau, x) d\tau, \quad t \in (0, \sigma). \end{aligned}$$

Методика составления сопряженного уравнения такова: меняются знаки перед слагаемыми в правой части, отрезки интегрирования $[0, t]$ и $[t, \sigma]$, переменная $\tau - t$ заменяется на $t - \tau$, т. е. «все наоборот».

Важная деталь: для линейного уравнения (4.4) не ставятся краевые условия, т. е. решений ψ бесконечно много, что в принципе позволяет формировать любое число уравнений для оцениваемых параметров. Удобно применять разделение переменных: $\psi = \beta(t)\gamma(x)$. Простейшие решения: $\psi = 1$, $\psi = x$. Интеграл от $H(\tau, t)$ по $\tau \in [0, \sigma]$ равен a_1 . В силу однородности соотношения (4.3) по ψ решения сопряженного уравнения (4.4) нужно искать с точностью до постоянного множителя. Более сложные варианты: $\psi = \beta(t) \cos(\nu x)$ ($\sin(\nu x)$), $\beta(t) \exp(\nu x)$, ν — параметр. В случае $\beta(t) \cos(\nu x)$, например, для коэффициента $\beta(t)$ получаем

$$\dot{\beta}(t) = D\nu^2 \beta(t) + a_1 \beta(t) - \int_0^\sigma H(\tau, t) \beta(\tau) d\tau.$$

Разделим на $\exp\{a_2 t\}$ и введем переменную $\xi(t) = \exp\{-a_2 t\} \beta(t)$:

$$\dot{\xi} + a_2 \xi = (D\nu^2 + a_1) \xi - A \int_0^t \xi(\tau) d\tau - (a_1 a_2 + A) \int_t^\sigma \xi(\tau) d\tau. \quad (4.5)$$

Дифференцируя по t , получаем линейное уравнение второго порядка

$$\xi^{(2)}(t) + (a_2 - a_1 - D\nu^2) \dot{\xi}(t) - a_1 a_2 \xi(t) = 0,$$

которое легко интегрируется. После подстановки функции ξ обратно в уравнение (4.5) одна произвольная постоянная исключается. Для варианта $\psi = \beta(t) \exp(\nu x)$ следует лишь сменить знак перед D . Линейная комбинация решений является решением. Параметр ν произволен и может определяться как функция оцениваемых величин $\nu = \nu(D, a_i)$. Например, для функции $\psi = \beta(t) \cos(\nu x)$ лучше взять $\nu^2 = D^{-1}(a_2 - a_1)$, если $a_2 > a_1$. В противном случае ($a_2 < a_1$) выбираем $\psi = \beta(t) \exp(\nu x)$, $\nu^2 = D^{-1}(a_1 - a_2)$. Тогда уравнение значительно упрощается: $\xi^{(2)} = a_1 a_2 \xi$.

Стратегия использования сопряженного интегро-дифференциального уравнения (4.4) при решении задачи оценки параметров переноса водорода состоит в подстановке конкретных решений $\psi(t, x)$ в соотношение (4.3), которое примет вид $f(D, a_i, g, b) = 0$ с учетом уравнений модели.

Замечание 2. Чтобы использовать в явной форме линейные стационарные распределения концентрации водорода не только на границах периода ($t = 0, \sigma$), но и при $t = \sigma/2$ ($J = \bar{J}_h$), можно вывести другое сопряженное уравнение, не меняя общей схемы. Последуем выводу соотношения (4.3), только интеграл по t возьмем на отрезке $[0, \sigma/2]$, а вместо (4.2) воспользуемся уравнением (4.1) на $[0, \sigma/2]$. Поскольку $J = \bar{J}$ при $t = 0$, то для неоднородности имеем представление $\chi(t, x) = a_2 \exp\{-a_2 t\} z(0, x) = a_1 \exp\{-a_2 t\} c(0, x)$, а линейное распределение $\bar{c}(x) = c(0, x)$ рассчитывается явно: в модели следует приравнять к нулю производные по времени. В последнем равенстве в (4.3) под интегралом по $x \in [0, \ell]$ будет $(\psi c)|_{t=0}^{\sigma/2}$, интегралы по t не изменятся (только $\sigma/2$ вместо σ). Добавится слагаемое

$$-a_1 \int_0^{\sigma/2} \int_0^\ell \exp\{-a_2 t\} \psi(t, x) c(0, x) dx dt.$$

При этом ψ следует подчинить сопряженному уравнению вида (4.4), где вместо интеграла по $\tau \in [0, \sigma]$ будет интеграл по $\tau \in [t, \sigma/2]$ от функции $a_1 a_2 \exp\{[t - \tau] a_2\} \psi(\tau, x)$. При разделении переменных $\psi = \beta(t) \gamma(x)$ для $\beta(t)$ получаем линейное уравнение второго порядка, аналогичное (4.5). Таким же образом вместо полупериода $[0, \sigma/2]$ используется и отрезок $[\sigma/2, \sigma]$.

5. РАЗНОСТНАЯ СХЕМА РЕШЕНИЯ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТДС-ДЕГАЗАЦИИ

Изложим вычислительный алгоритм решения краевой задачи ТДС-дегазации насыщенной водородом пластины с нелинейными динамическими граничными условиями и приведем результаты численного моделирования [136]. Рассмотрим симметричную по постановке эксперимента систему уравнений с учетом ограниченной емкости ловушек различных типов:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \sum_{\nu=1}^m \left[a_\nu^- [1 - Z_\nu] c(t, x) - a_\nu^+ z_\nu(t, x) \right], \quad Z_\nu \equiv \frac{z_\nu(t, x)}{z_{\max}^\nu}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial z_\nu}{\partial t} = a_\nu^-(T) [1 - Z_\nu] c(t, x) - a_\nu^+(T) z_\nu(t, x), \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, \ell), \quad (5.2)$$

$$c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad z_\nu(0, x) = \psi_\nu(x) = \psi_\nu(\ell - x), \quad (5.3)$$

$$\frac{dq}{dt} = \mu s(T) p(t) - J(t) \pm D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{0, \ell}, \quad J(t) \equiv b(T) q^2(t), \quad (5.4)$$

$$c_0(t) = c_\ell(t) = g(T) q(t), \quad t \in [0, t_*], \quad p(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\left\{\frac{\tau - t}{\theta_0}\right\} d\tau.$$

Здесь $c(t, x)$ — концентрация диффундирующего атомарного водорода, растворенного внутри пластины, $c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$; $z_\nu(t, x)$ — концентрации атомов водорода, захваченного дефектами различных типов ($z_{\max}^\nu = \max z_\nu$); a_ν^\mp — коэффициенты поглощения и выделения H ловушками; $q(t)$ — поверхностная концентрация; D , b , g — коэффициенты диффузии, десорбции и быстрого растворения (локального равновесия «поверхность-объем»); μ — кинетическая константа; s — коэффициент прилипания H к поверхности; $J(t)$ — плотность десорбции (торцами пластины пренебрегаем); $p(t)$ — давление молекулярного водорода в вакуумной камере. Для практических целей захват учтен в простейшей «интегральной» форме, уточнение геометрии дефектов и их распределения существенно усложнило бы модель. Если дефект не микрополости, а, например, включения гидридной фазы, то соответствующий коэффициент $a_j^-(T)$ тождественно равен нулю, а значение $a_j^+(T)$ положительно лишь после достижения критической температуры: $T(t) \geq T_{\text{crit}}$. При этом начальное распределение $\psi_j(x)$ обычно считается равномерным. Константы θ_0 , θ_1 определяются характеристиками вакуумной установки: θ_0 равна отношению объема камеры к скорости отбора газа, θ_1 пропорциональна площади пластины. Параметры модели D , b , s зависят от температуры T по закону Аррениуса; g , $a_\nu \approx \text{const}$, $T \in [T^-, T^+]$. Нагрев практически равномерный и линейный: $T(t) = T_0 + vt$, $v > 0$. Сокращенно $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$, ...

Более точная модель растворения определяется балансом потоков:

$$k^+(T)c_{0,\ell}(t)[1 - q(t)q_{\max}^{-1}] - k^-(T)q(t)[1 - c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1}] = \pm D(T)\partial_x c|_{0,\ell}.$$

В случае, когда диффузия значительно медленнее проницаемости поверхности ($D\partial_x c \approx 0$ в относительном масштабе) и концентрации относительно малы ($q \ll q_{\max}$, $c \ll c_{\max}$), получаем условие быстрой растворимости $c_{0,\ell} \approx gq$, где $g = k^-/k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k-} \approx E_{k+}$), то коэффициент g слабо зависит от температуры $T(t)$.

Уточним начальные данные. Равновесная концентрация насыщения \bar{c} удовлетворяет соотношению $\mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 / g^2$ при $T = \bar{T}$ (производные в граничном условии (5.4) равны нулю). Модель соответствует диапазону $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$. При непродолжительном начальном этапе ТДС-эксперимента (охлаждение и вакуумирование) имеем практически равномерное начальное распределение $\varphi(x) = \bar{c}$. Для ловушки с обратимым захватом константа $\bar{z}_\nu = \psi_\nu(x)$ определяется в силу уравнения (5.2):

$$\partial_t = 0, T = \bar{T} \Rightarrow a_\nu^-(\bar{T})[1 - \bar{z}_\nu(z_{\max}^\nu)^{-1}]\bar{c} - a_\nu^+(\bar{T})\bar{z}_\nu = 0.$$

Для некоторых значений параметров задача может оказаться жесткой: $|\dot{q}(0)| \gg 1$. Концентрация растворенного водорода симметрична относительно середины пластины, начальное вакуумирование длится некоторое

(пусть и малое) время. Для уточнения начальных данных разумно принять $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$, $A > 0$, $2\ell_0 = \ell$. Константа A определяется подстановкой $\varphi(x)$ в условие «мягкого старта» $\dot{q}(0) = 0$ (равенство относительное: начальная температура T_0 и скорость нагрева v достаточно малы). Функцию $\psi_\nu(x)$ фиксируем соотношением $a_\nu^-(T_0)[1 - \psi_\nu/z_{\max}^\nu]\varphi - a_\nu^+(T_0)\psi_\nu = 0$ (≈ 0). Для дефекта типа включения гидридной фазы входные данные задачи $\tilde{z}_\nu \equiv \psi_\nu(x)$, T_{crit} , a_ν^\pm задаются по информации о конкретном химическом составе гидрида. Без принципиальных изменений используются и более высокие степени для представления начального распределения $c(0, x) = \varphi(x)$.

Цель состоит в численном моделировании плотности десорбционного потока $J(t) = b(t)q^2(t)$, $t \in [0, t_*]$ ($J(t) \approx 0$, $t \geq t_*$). Эта функция определяется из эксперимента, так что модельный поток $J(t)$ необходим для качественных оценок, для обоснования и тестирования методов параметрической идентификации моделей водородопроницаемости.

Решение краевой задачи: разностная схема

Следуя стандартной методике [71], введем сетку $\bar{\omega}_h^\tau$ с фиксированными шагами τ , h по переменным t , x в замкнутой области $\bar{\Omega} = [0, t_*] \times [0, \ell]$. Обозначим через c_i^k приближенные значения концентрации водорода $c(t_k, x_i)$; $z_{i,\nu}^k \approx z_\nu(t_k, x_i)$; $k \in \{0, \dots, M\}$, $i \in \{0, \dots, N\}$; $\tau = t_*/M$, $h = \ell/N$. Рассмотрим схему с весами: $D = D(\xi_k)$, $a_\nu = a_\nu(\xi_k)$, $\xi_k \in [t_k, t_{k+1}]$,

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{k+1} - c_i^k}{\tau} &= (1 - \sigma) \left[D \frac{c_{i+1}^k - 2c_i^k + c_{i-1}^k}{h^2} - \sum_{\nu=1}^m \left(a_\nu^- [1 - Z_{i,\nu}^k] c_i^k - a_\nu^+ z_{i,\nu}^k \right) \right] + \\ &+ \sigma \left[D \frac{c_{i+1}^{k+1} - 2c_i^{k+1} + c_{i-1}^{k+1}}{h^2} - \sum_{\nu=1}^m \left(a_\nu^- [1 - \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}] c_i^{k+1} - a_\nu^+ z_{i,\nu}^{k+1} \right) \right], \\ \frac{z_{i,\nu}^{k+1} - z_{i,\nu}^k}{\tau} &= (1 - \sigma) \left[a_\nu^- [1 - Z_{i,\nu}^k] c_i^k - a_\nu^+ z_{i,\nu}^k \right] + \sigma \left[a_\nu^- [1 - \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}] c_i^{k+1} - a_\nu^+ z_{i,\nu}^{k+1} \right]. \end{aligned}$$

Здесь, чтобы иметь возможность использовать алгоритм прогонки на $(k+1)$ -ом слое по времени, неизвестную величину $Z_{i,\nu}^{k+1}$ заменяем её аппроксимацией из линейного по $\tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}$ разностного уравнения

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1} &= Z_{i,\nu}^k + 0.5\tau \left[a_\nu^-(t_k) [1 - Z_{i,\nu}^k] c_i^k (z_{\max}^\nu)^{-1} - a_\nu^+(t_k) Z_{i,\nu}^k + \right. \\ &\left. + a_\nu^-(t_{k+1}) [1 - \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}] c_i^k (z_{\max}^\nu)^{-1} - a_\nu^+(t_{k+1}) \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1} \right]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

В стандартных обозначениях $\dot{y} = f(t, y)$ эта формула является неявной схемой $y_{n+1} = y_n + 0.5\tau[f_n + f_{n+1}]$ для нормированного на z_{\max}^ν дифференциального уравнения (5.2) с фиксированной по времени функцией $c = c(t_k, x)$. Итерационную процедуру уточнения значений $\tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}$ укажем позже.

Для определенности далее полагаем $\sigma = 1/2$, $\xi_k = t_k + \tau/2$ [71, с. 280]. Погрешность разностной аппроксимации оценивается как $O(\tau^2 + h^2)$. Обозначим $D(t_k + \tau/2) \equiv \hat{D}_k$, $a_j(t_k + \tau/2) \equiv \hat{a}_{k,j}$, выразим величину $z_{i,\nu}^{k+1}$ из второго уравнения разностной схемы и подставим в первое. В обозначениях

$$V_i^k = \sum_{\nu=1}^m \frac{\hat{a}_{k,\nu}^- [1 - Z_{i,\nu}^k]}{\hat{a}_{k,\nu}^+ + 2\tau^{-1}}, \quad \tilde{V}_i^{k+1} = \sum_{\nu=1}^m \frac{\hat{a}_{k,\nu}^- [1 - \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}]}{\hat{a}_{k,\nu}^+ + 2\tau^{-1}},$$

$$W_i^k = \sum_{\nu=1}^m \frac{\hat{a}_{k,\nu}^+ z_{i,\nu}^k}{\hat{a}_{k,\nu}^+ + 2\tau^{-1}}, \quad Q_i^{k+1} = 2 + \varkappa \hat{D}_k^{-1} (1 + \tilde{V}_i^{k+1}),$$

$$F_i^k = c_{i-1}^k - [2 - \varkappa \hat{D}_k^{-1} (1 - V_i^k)] c_i^k + c_{i+1}^k + 2\varkappa \hat{D}_k^{-1} W_i^k, \quad \varkappa = 2h^2\tau^{-1},$$

получаем

$$c_{i-1}^{k+1} - Q_i^{k+1} c_i^{k+1} + c_{i+1}^{k+1} + F_i^k = 0, \quad k \geq 0. \quad (5.6)$$

Значения в начальный момент времени $t = 0$ (на нулевом слое) известны: $c_i^0 = \varphi(x_i)$. Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(k+1)$ -ом слое по времени в виде

$$c_i^{k+1} = \alpha_i c_{i+1}^{k+1} + \beta_i + \gamma_i c_0^{k+1}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad k \geq 0. \quad (5.7)$$

Прогоночные коэффициенты вычисляются по следующим формулам:

$$\alpha_i = [Q_i^{k+1} - \alpha_{i-1}]^{-1}, \quad \beta_i = \alpha_i (\beta_{i-1} + F_i^k), \quad \gamma_i = \gamma_{i-1} \alpha_i, \quad i = 2, \dots, N-1.$$

Записав соотношение (5.6) для $i = 1$, получаем начальные коэффициенты $\alpha_1 = \gamma_1 = 1/Q_1^{k+1}$, $\beta_1 = F_1^k/Q_1^{k+1}$.

Ближайшая цель — найти значения c_0^{k+1} , c_N^{k+1} , необходимые для реализации прогонки. Подставим функцию $p(t)$ в граничное условие (5.4):

$$\dot{q}(t) = \mu s(T) \theta_1 \int_0^t J(\eta) \exp \left\{ \frac{\eta - t}{\theta_0} \right\} d\eta - b(T) q^2(t) \pm D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{0,\ell}.$$

Запишем разностную аппроксимацию ($x = \ell$): $k \geq 0$, $p_k \equiv p(t_k)$,

$$\frac{q_{k+1} - q_k}{\tau} = 0.5 [\mu s_k p_k - b_k q_k^2 - D_k \partial_x c(t_k, \ell) +$$

$$+ \mu s_{k+1} p_{k+1} - b_{k+1} q_{k+1}^2 - D_{k+1} \partial_x c(t_{k+1}, \ell)]. \quad (5.8)$$

Интеграл приближенно вычисляем по формуле трапеций:

$$\begin{aligned} p_{k+1} &= \theta_1 \int_0^{t_{k+1}} J(\eta) \exp\{[\eta - t_{k+1}]\theta_0^{-1}\} d\eta = \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\} p_k + \theta_1 \int_{t_k}^{t_{k+1}} \dots d\eta \\ &\approx \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\} p_k + 0.5\tau\theta_1 [J_{k+1} + \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\} J_k], \quad p_0 = 0. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Второй вариант. Воспользуемся для уравнения $\dot{p} = -p/\theta_0 + \theta_1 J$ неявной схемой, указанной выше для скалярного уравнения $\dot{y} = f(t, y)$:

$$p_{k+1} = [(2\theta_0 - \tau)p_k + \theta_0\theta_1\tau(J_k + J_{k+1})][2\theta_0 + \tau]^{-1}.$$

В граничном узле с точностью до $O(h^3)$ аппроксимируем

$$2h\partial_x c(t_j, \ell) \approx c_{N-2}^j - 4c_{N-1}^j + 3c_N^j, \quad j = k, k+1. \quad (5.10)$$

Значения концентрации на k -ом слое уже известны. Для $(k+1)$ -го слоя по времени, подставляя значения c_{N-2}^{k+1} и c_{N-1}^{k+1} из соотношения (5.7), получаем

$$\begin{aligned} \partial_x c(t_{k+1}, \ell) &\approx \frac{1}{2h} \left[(3 + \alpha_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4))c_N^{k+1} + \right. \\ &\quad \left. + (\gamma_{N-2} + \gamma_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4))c_0^{k+1} + (\beta_{N-2} + \beta_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4)) \right]. \end{aligned}$$

В силу симметрии начальных данных в краевой задаче граничные концентрации равны, поэтому решение задачи ищем при условии $c_0^{k+1} = c_N^{k+1}$. Аппроксимацию $\partial_x c(t_{k+1}, \ell)$ запишем в более компактной форме:

$$2h\partial_x c(t_{k+1}, \ell) \approx (H + G)c_N^{k+1} + B, \quad H \equiv 3 + \alpha_{N-1}\zeta, \quad (5.11)$$

$$G \equiv \gamma_{N-2} + \gamma_{N-1}\zeta, \quad B \equiv \beta_{N-2} + \beta_{N-1}\zeta, \quad \zeta \equiv \alpha_{N-2} - 4.$$

Соотношения (5.9)–(5.11) подставляем в (5.8), обозначив $c_N^{k+1} = y$:

$$\left[\frac{b_{k+1}}{g_{k+1}^2} \left(1 - \frac{\mu\theta_1\tau}{2} s_{k+1} \right) \right] y^2 + \left[\frac{2}{\tau g_{k+1}} + \frac{D_{k+1}}{2h} (G + H) \right] y + \Gamma = 0,$$

$$\begin{aligned} \Gamma &\equiv \frac{b_k}{g_k^2} \left(1 - \frac{\mu\theta_1\tau}{2} \exp\{-\tau\theta_0^{-1}\} s_{k+1} \right) (c_N^k)^2 + \left(\frac{3D_k}{2h} - \frac{2}{\tau g_k} \right) c_N^k + \\ &\quad + \frac{1}{2h} \left(D_{k+1}B + D_k(c_{N-2}^k - 4c_{N-1}^k) \right) - \mu p_k \left(\exp\{-\tau\theta_0^{-1}\} s_{k+1} + s_k \right). \end{aligned}$$

Для второго варианта определения значения давления p_{k+1} имеем

$$\left[\frac{b_{k+1}}{g_{k+1}^2} \left(1 - \frac{\mu\theta_0\theta_1\tau}{2\theta_0 + \tau} s_{k+1} \right) \right] y^2 + \left[\frac{2}{\tau g_{k+1}} + \frac{D_{k+1}}{2h} (G + H) \right] y + \Gamma = 0,$$

$$\begin{aligned} \Gamma \equiv & \frac{b_k}{g_k^2} \left(1 - \frac{\mu\theta_0\theta_1\tau}{2\theta_0 + \tau} s_{k+1} \right) (c_N^k)^2 + \left(\frac{3D_k}{2h} - \frac{2}{\tau g_k} \right) c_N^k + \\ & + (2h)^{-1} \left(D_{k+1}B + D_k(c_{N-2}^k - 4c_{N-1}^k) \right) - \mu p_k \left(\frac{2\theta_0 - \tau}{2\theta_0 + \tau} s_{k+1} + s_k \right). \end{aligned}$$

По физическому смыслу нас интересует положительный корень квадратного уравнения по y . Погрешность аппроксимации граничного условия есть $O(h^2 + \tau^2)$, что согласуется с разностной схемой в объеме.

Изложим поэтапно алгоритм вычислений. Фиксируем входные значения ℓ , D_0 , E_D , b_0 , E_b , s_0 , E_s , g , $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T})$, T_0 , v . Находим $A > 0$ ($\varphi(0) > 0$), подставляя распределение $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$ в условие мягкого старта

$$\dot{q}(0) = 0: \quad A = \ell_0^{-2} [\bar{c} + \ell_0^{-1} D g^2 b^{-1} (1 - \sqrt{\bar{c} \ell b D^{-1} g^{-2} + 1})] \Big|_{T_0}.$$

Задаем типы дефектов, коэффициенты a_ν и начальные распределения $\psi_\nu(x)$. На $(k+1)$ -ом слое ($k \geq 0$) алгоритм вычислений следующий.

- 1) Вычисляем по слою времени значения $\tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}$ из уравнения (5.3).
- 2) В соответствии с соотношениями (5.3), (5.7) прямым ходом прогонки последовательно вычисляем наборы коэффициентов α , β , γ .
- 3) Значения концентрации в граничных узлах определяем, решая квадратное уравнение относительно переменной $y = c_N^{k+1} = c_0^{k+1} > 0$.
- 4) Обратным ходом прогонки по формуле (5.7) находим приближенные значения концентрации во всех внутренних узлах сетки.
- 5) Вычисляем давление p_{k+1} и значения концентрации в дефектах из второго уравнения разностной схемы в объеме, используя формулу

$$z_{i,\nu}^{k+1} = z_{i,\nu}^k + \frac{\hat{a}_{k,\nu}^- [(1 - Z_{i,\nu}^k) c_i^k + (1 - \tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}) c_i^{k+1}] - 2\hat{a}_{k,\nu}^+ z_{i,\nu}^k}{\hat{a}_{k,\nu}^+ + 2\tau^{-1}}.$$

- 6) Коррекция значений $\tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1}$ состоит в том, что теперь можно положить $\tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1} = z_{i,\nu}^{k+1} / z_{\max}^\nu$ и повторить вычисления в соответствии с п. 2–5 до установления $\tilde{Z}_{i,\nu}^{k+1} \approx Z_{i,\nu}^{k+1}$ (двух-трех итераций достаточно).

Вычислительные эксперименты показали, что в рассматриваемом диапазоне параметров модели по критерию материального баланса следует отдать предпочтение второму варианту определения давления (p_{k+1}).

Результаты численного моделирования

При реализации вычислений, помимо физических соображений, в качестве показателя правильности счета принят материальный баланс:

$$\int_0^\ell \left[\varphi + \sum \psi_\nu \right] dx + 2q(0) = \int_0^\ell \left[c(t, x) + \sum z_\nu(t, x) \right] dx + 2q(t) + 2 \int_0^t J(\tau) d\tau.$$

Из-за большого разброса порядков величин проводилось масштабирование: $x = \ell \hat{x}$, $\hat{x} \in [0, 1]$, $\hat{c} = c/\bar{c} \in [0, 1]$, $\hat{z} = z/\bar{c}$, $\hat{q} = \hat{c}_{0,1}/(g\ell)$, $\hat{D} = D/\ell^2$, $\hat{J} = \hat{b}\hat{q}^2$, $\hat{b} = b\bar{c}\ell$, $\hat{\mu} = \mu/(\bar{c}\ell)$. В экспериментальной практике ℓ обычно в пределах $10^{-2} - 10^{-1}$ см, $p \sim 0.1 - 10$ Торр. Ограничимся концентрациями $\bar{c} \sim 10^{16} - 10^{19}$ 1/см³, $\bar{z} \sim 10^{14} - 10^{21}$ 1/см³, $\mu = 1.46 \cdot 10^{21}$ см⁻²с⁻¹Торр⁻¹. Ловушки две: с обратимым захватом и включение гидридной фазы. Поверхность считаем изотропной: $g \sim 10^{-2} - 10^3$ ($g \approx k^-/k^+$, $E_g \approx 0$). Рассмотренные диапазоны аррениусовских параметров приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Диапазон значений параметров

Параметр	Диапазон	Предэкспонента	E , кДж/моль
D , см ² /с	$10^{-10} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	10 – 40
b , см ² /с	$10^{-25} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$	50 – 120
s	$10^{-10} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	0 – 40
a , 1/с	$10^{-6} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	0 – 20

Общие значения параметров на рисунках: $\ell = 10^{-2}$, $\bar{c} = 10^{18}$, $T_0 = 300$, $b_0 = 10^{-3}$, $E_b = 90$, $D_0 = 10^{-2}$, $g_0 = 10^2$, $E_g = 10^{-4}$, $s_0 = 10^{-2}$, $E_s = 20$, $\theta_0 = 20$, $\theta_1 = 2$. Варьируемые коэффициенты приводятся в порядке следования максимумов слева направо или по их убыванию. Иллюстрации отражают лишь качественный характер зависимостей. За счет $E_b \gg E_D$ по мере нагрева ТДС-дегазация из области существенного влияния поверхностных процессов переходит в режим лимитирования диффузией.

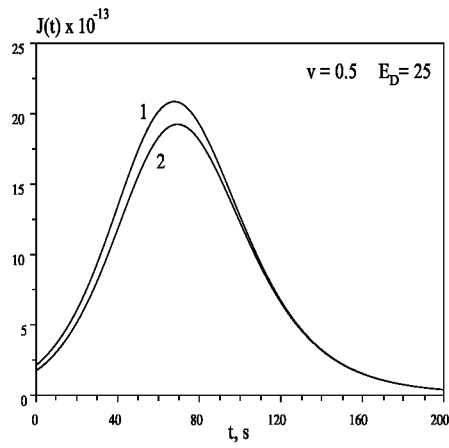


Рис. 5.1. Начальное распределение:
1 – равномерное, 2 – парабола.

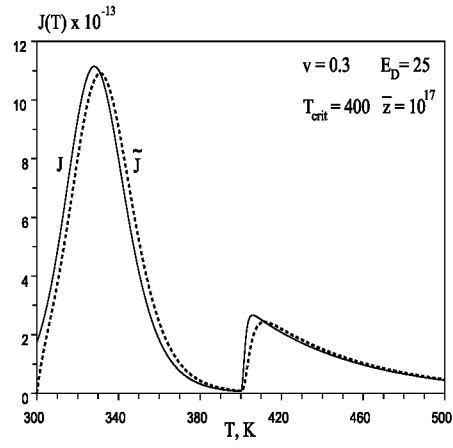


Рис. 5.2. ТДС-спектры $J(T)$,
 $\tilde{J}(T) = p(T)/(\theta_0 \theta_1)$.

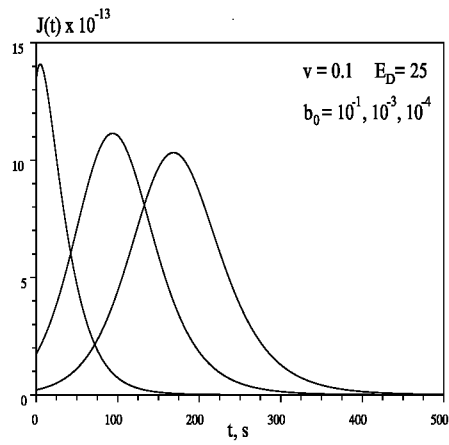


Рис. 5.3. Влияние параметра b_0 .

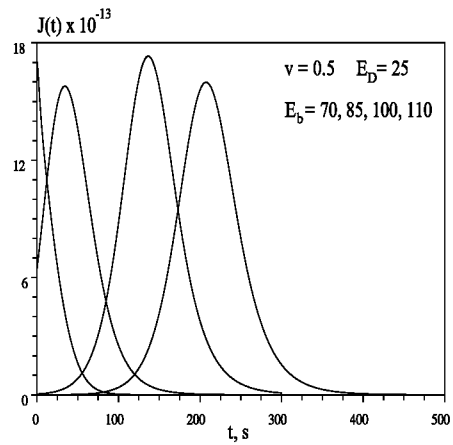


Рис. 5.4. Влияние параметра E_b .

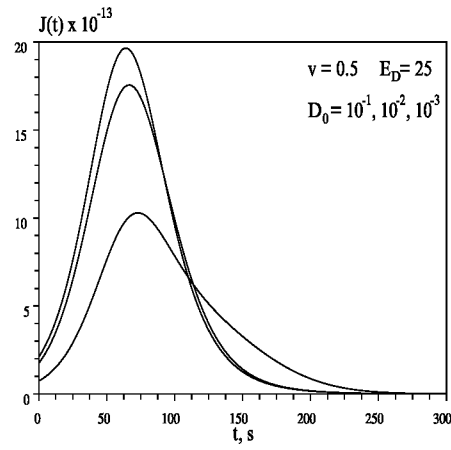
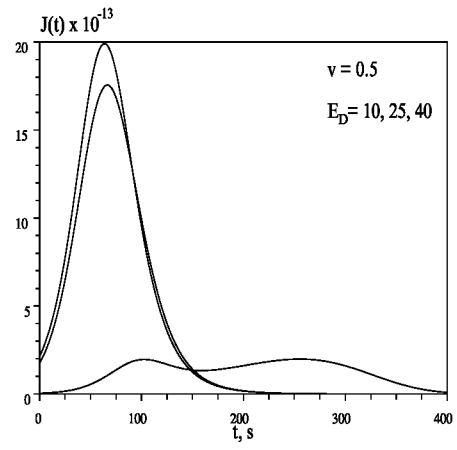
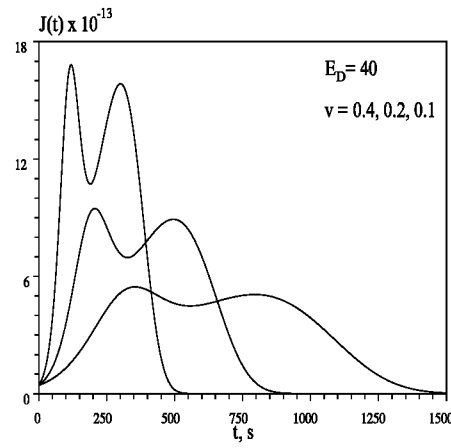
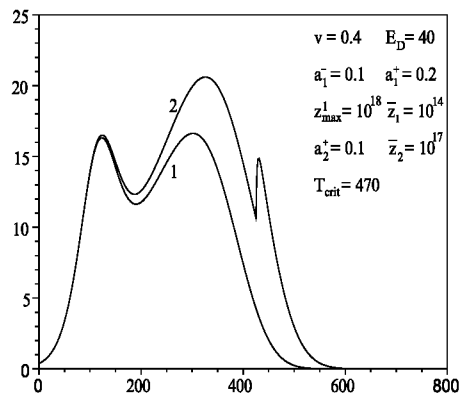
Рис. 5.5. Влияние параметра D_0 .Рис. 5.6. Влияние параметра E_D .Рис. 5.7. Различные скорости нагрева. ТДС-пик (t, J).

Рис. 5.8. Влияние дефектов: 1 – без дефектов, 2 – с дефектами.

6. ДИСКРЕТНЫЙ СПЕКТР ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Значительная концентрация водорода в металле приводит к водородной хрупкости [18, 23, 44, 48]. Естественные металлургические концентрации растворенного водорода составляют от 0.1 до 100 ppm. Для измерения концентрации водорода в твердой пробе в условиях заводской лаборатории разработан анализатор водорода (АВ-1) [129, 130]. Цилиндрический образец помещается внутрь вакуумного экстрактора из кварцевого стекла. Экстрактор помещается в печь с заданной температурой экстракции. Контакт образца и стенок экстрактора точечный, теплопроводность кварца пренебрежимо мала, поэтому теплопередача происходит за счет излучения. При нагревании образца атомарный водород диффундирует внутри и десорбируется с поверхности в молекулярной форме. С помощью масс-спектрометрического анализатора водорода фиксируется экстракционная кривая, подлежащая дальнейшей обработке (в частности, оцениваются кинетические параметры водородопроницаемости). График зависимости десорбционного потока от температуры при монотонном нагреве (ТДС-спектр) обычно содержит несколько ярко выраженных пиков. Наряду с диффузией лимитирующими факторами являются поверхностные процессы (см. [102]) и захват атомов водорода различного рода дефектами.

6.1. Математическая модель термодесорбции

Уравнение нагрева. Образец материала имеет форму цилиндра с характерными размерами (ГОСТ 21132.1-98): радиус основания $L = 4 \cdot 10^{-3}$ м, высота $H = 2 \cdot 10^{-2}$ м. Если прогрев образца равномерный (достаточно медленный, $T = T(t)$, $[T] = \text{K}$), то динамику температуры можно описать обыкновенным дифференциальным уравнением теплового баланса [130]:

$$\dot{T}(t) = \sigma \varepsilon S (\tilde{c} \rho V)^{-1} [T_e^4 - T^4(t)], \quad T_0 = T(0) = 293 \text{ K}.$$

Здесь $T_e = \text{const} \in [300, 900]$ — постоянная температура стенки экстрактора, $S = 2\pi LH$, $V = \pi L^2 H$ — площадь поверхности и объем цилиндра, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-4}$ — постоянная Стефана-Больцмана. При численном моделировании термодесорбции водорода будем для определенности использовать теплофизические параметры, характерные для алюминия и некоторых его сплавов [130]: $\rho = 2.71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ — объемная плотность, $\tilde{c} = 1.15 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ — удельная теплоемкость, $\varepsilon = 7 \cdot 10^{-5} (T + 64.3)$ — коэффициент теплового поглощения.

Поскольку не при всех T_e предположение о равномерном прогреве справедливо с достаточной точностью, рассмотрим альтернативную распреде-

ленную модель. С учетом «трубчатой» геометрии экстрактора считаем, что нагрев идет в основном через боковую поверхность. Тем самым речь идет о нижней оценке динамики прогрева центра симметрии образца. Приведенное уравнение из [130] является мажорантным сверху. Примем радиально симметричную модель теплопередачи:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=+0} = 0, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_L = \alpha [T_e^4 - T^4(t, L)],$$

$T(0, r) = T_0 < T_e$, $r \in [0, L]$. Здесь λ — коэффициент теплопроводности (для алюминия в диапазоне $T \in [T_0, T_e]$ $\lambda \approx 236 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$); $\kappa = \lambda(\tilde{c}\rho)^{-1}$ — температуропроводность; $\alpha = \sigma\varepsilon$. Время окончания счета t^* определяется стационаром $T(t, 0) \approx T_e$, $t > t^*$. Вспомогательная задача численного моделирования нагрева состоит в оперативном оценивании насколько распределение $T(t, r)$ отличается от равномерного нагрева $T(t)$ при заданных T_e , L , H и теплофизических характеристиках материала. Например, при $T_0 = 293 \text{ K}$, $T_e = 773 \text{ K}$ и указанных L , H предположение о равномерности нагрева алюминиевого образца справедливо: разность температур $T(t) - T(t, 0)$ не превышает десятой доли градуса. И это без учета в распределенной модели поглощения тепла торцами. Максимальная температура достигается через 2.2 часа, причем в пределах часа нагрев практически линейный. В дальнейшем считаем прогрев образца равномерным.

Диффузионная модель. Рассмотрим краевую задачу термодесорбции для цилиндрического образца с учетом диффузии в объеме, захвата водородом дефектами, выхода из раствора на поверхность и десорбции:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - a_1[1 - W]c + a_2w + a_3\gamma, \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = a_1(T)[1 - W]c(t, r, z) - a_2(T)w(t, r, z), \quad W \equiv \frac{w}{w_{\max}}, \quad (6.2)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = -a_3\gamma(t), \quad \gamma(t_{\text{crit}}) = \bar{\gamma} \Rightarrow \gamma(t) = \bar{\gamma} \exp\{[t_{\text{crit}} - t]a_3\},$$

$$c(0, r, z) = \bar{c}, \quad w(0, r, z) = \bar{w} = \frac{a_1\bar{c}}{a_2 + a_1\bar{c}w_{\max}^{-1}},$$

$$\bar{c} = \text{const}, \quad a_3 = 0, \quad T < T_{\text{crit}}, \quad r \in [0, L], \quad z \in [0, H],$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=+0} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{H/2} = 0, \quad D(t) \equiv D(T(t)), \quad b(t) \equiv b(T(t)), \dots,$$

$$\frac{\partial q_1}{\partial t}(t, z) = -b(t)q_1^2(t, z) - D(t)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{r=L}, \quad c(t, L, z) = g(t)q_1(t, z), \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t}(t, r) = -b(t)q_2^2(t, r) - D(t)\frac{\partial c}{\partial z}\Big|_{z=H}, \quad c(t, r, H) = g(t)q_2(t, r), \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial t}(t, r) = -b(t)q_3^2(t, r) + D(t)\frac{\partial c}{\partial z}\Big|_{z=0}, \quad c(t, r, 0) = g(t)q_3(t, r),$$

$$\frac{dT}{dt} = \sigma \varepsilon S (\bar{c} \rho V)^{-1} [T_e^4 - T^4(t)], \quad \varepsilon = 7 \cdot 10^{-5} (T(t) + 64.3), \quad T(0) = T_0.$$

Здесь $c(t, r, z)$ — концентрация атомарного водорода в металле; $w(t, r, z)$ — концентрация H , обратимо захваченного дефектами кристаллической структуры; w_{\max} — максимальная концентрация обратимого захвата; $\gamma(t)$ — концентрация H в ловушках, которые начинают высвобождать водород только по достижении некоторой критической температуры T_{crit} (характерно для включений гидридных фаз); a_i — коэффициенты поглощения и выделения H ловушками ($a_3 > 0$ при $T \geq T_{\text{crit}}$); $q_1(t, z)$, $q_{2,3}(t, r)$ — поверхностные концентрации (на боковой поверхности цилиндра и на торцах); \bar{c} — начальная (естественная) концентрация H в твердой пробе; g — коэффициент соответствия концентраций атомов водорода в объеме и на поверхности (коэффициент быстрого растворения); D , b — коэффициенты диффузии и десорбции. В рассматриваемом температурном диапазоне ($T \in [300, 900]$) полагаем $a_i > 0$ константами. Изменения для случая нестационарных $a_i(t) \equiv a_i(T(t))$ не принципиальны. Для практических целей захват учтен в простейшей интегральной форме, уточнение геометрии дефектов и их распределения в образце существенно усложнило бы модель. Для упрощения выкладок учли по одной обобщенной ловушке обратимого захвата и распада. Их может быть несколько со своими индивидуальными $a_i^{(j)}$, $T_{\text{crit}}^{(k)}$. Считаем коэффициенты диффузии и десорбции аррениусовскими по температуре: $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$, $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$, $E_{D,b}$ — энергии активации. Сокращенно обозначаем $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$. Отрезок времени $[0, t_*]$ определяется дегазацией: $J(t) \approx 0$, $t \geq t_*$. Условия $\partial_r c(t, +0, z) = 0$, $\partial_z c(t, r, H/2) = 0$ являются следствием симметрии.

Объемные концентрации в начальный момент времени \bar{c} , \bar{w} , $\bar{\gamma}$ постоянные (формируются в процессе изготовления материала). При необходимости без принципиальных изменений численного алгоритма можно учесть снижение общей концентрации водорода в приповерхностном слое, например, в результате механической и термической обработки.

Более точная модель растворения на поверхности (для определенности

боковой) имеет форму баланса потоков:

$$k^+(T)c(t, L, z)[1 - q_1(t, z)q_{\max}^{-1}] - \\ - k^-(T)q_1(t, z)[1 - c(t, L, z)c_{\max}^{-1}] = -D(T)\partial_r c(t, L, z).$$

Когда диффузия значительно медленнее растворения и концентрации малы, получаем условие быстрой растворимости $c \approx gq$, где $g = k^-/k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k-} \approx E_{k+}$), то параметр g слабо зависит от T . Далее обозначение E_g используем условно: это не энергия активации, а разность $E_{k-} - E_{k+}$, которая может быть и отрицательной.

Что касается ловушек, активирующихся лишь с определенной критической температуры (типа включений гидридных фаз), то учли лишь их емкость и скорость распада. Моделирование дегидрирования — самостоятельная задача, приводящая к нелинейным краевым задачам со свободными границами раздела фаз с условиями типа Стефана (см. главу IV).

В силу симметрии начальных данных $q_3 = q_2$, поэтому разностную схему строим лишь для половины цилиндра ($z \in [H/2, H]$) с соответствующими краевыми условиями ($c_z|_{H/2} = 0$, $\dot{q}_2 = \dots$). Для дефекта с обратимым захватом (микрополость) константа \bar{w} определяется в силу $\partial_t = 0$: $a_1(T_0)[1 - \bar{w}/w_{\max}]\bar{c} - a_2(T_0)\bar{w} = 0$. Для гидридной фазы значения $\bar{\gamma} = \text{const}$, T_{crit} , a_3 задаются по информации о химическом составе гидрида.

Наличие производных \dot{q}_i (накопление водорода) соответствует представлениям о возможности миграции атомов H по поверхности до десорбции молекулы H_2 . В случае объемной десорбции вместо динамических граничных условий используем соотношения

$$D(t)\partial_r c(t, L, z) = -\tilde{b}(t)c^2(t, L, z), \quad D(t)\partial_z c|_{z=0, H} = \pm\tilde{b}(t)c^2|_{z=0, H}.$$

Чтобы оценить влияние накопления водорода на поверхности рассматриваем коэффициенты поверхностной и объемной десорбции в соотношении $\tilde{b} = b/g^2$ (в относительном масштабе полагаем $\dot{q} = 0$).

Таким образом, модель нацелена на задачу анализа в целом динамики малых естественных концентраций водорода (без предварительного насыщения в лабораторных условиях) с учетом лишь лимитирующих факторов.

Уточнение постановки задачи. Цель исследования состоит в разработке разностной схемы и вычислительного алгоритма для моделирования десорбционного потока водорода из цилиндрического образца:

$$J(t) = 4\pi b(t) \left[L \int_{H/2}^H q_1^2(t, z) dz + \int_0^L q_2^2(t, r) r dr \right],$$

$$\tilde{J}(t) = 4\pi\tilde{b}(t) \left[L \int_{H/2}^H c^2(t, L, z) dz + \int_0^L c^2(t, r, H) r dr \right].$$

Десорбируются молекулы водорода, но подсчет ведем в атомах ($[J] = 1/\text{s}$). Помимо физических соображений качественного характера для контроля вычислений используем подсчет текущего материального баланса (общее начальное количество водорода в образце равно общему количеству в текущий момент времени плюс десорбировавшийся водород):

$$\begin{aligned} \pi L^2 H [\bar{c} + \bar{w} + \bar{\gamma}] + 4\pi \left[L \int_{H/2}^H q_1(0, z) dz + \int_0^L q_2(0, r) r dr \right] = \\ = 4\pi \int_{H/2}^H dz \int_0^L [c(t, r, z) + w(t, r, z) + \gamma(t)] r dr + \\ + 4\pi \left[L \int_{H/2}^H q_1(t, z) dz + \int_0^L q_2(t, r) r dr \right] + \int_0^t J(\tau) d\tau, \\ \pi L^2 H [\bar{c} + \bar{w} + \bar{\gamma}] = 4\pi \int_{H/2}^H dz \int_0^L [c(\dots) + w(\dots) + \gamma(t)] r dr + \int_0^t \tilde{J} d\tau. \end{aligned}$$

При монотонном нагреве удобно наряду с зависимостью от времени t рассматривать ТДС-спектр — график $J = J(T)$. Обычно он содержит несколько пиков. Принято считать, что первый пик соответствует начальному поверхностному водороду, но следует соблюдать осторожность: пока десорбируется поверхностный водород идет подкачка H из объема. Актуальна задача оценки соответствующей поправки. При моделировании время t_s окончания начального поверхностного водорода определяется из соотношения

$$\int_0^{t_s} J(\tau) d\tau = 4\pi \left[L \int_{H/2}^H q_1(0, z) dz + \int_0^L q_2(0, r) r dr \right].$$

6.2. Разностная аппроксимация краевой задачи

Следуя стандартной методике [71], введем пространственную сетку

$$\Omega_h = \{(r_i, z_j) : r_i = ih_r, z_j = jh_z\}, \quad i = 0, 1, \dots, N_1, \quad j = 0, 1, \dots, N_2,$$

и сетку по времени $\omega_\tau = \{t_k = k\tau\}$, $k = 0, 1, \dots, K$, где $N_1 = [L/h_r]$, $N_2 = [(H/2)/h_z]$, $K = [t_*/\tau]$. Обозначим через $c_{i,j}^k$ приближенные значения объемной концентрации $c(t_k, r_i, z_j)$. Аналогично $w_{i,j}^k \approx w(t_k, r_i, z_j)$, $\gamma^k \approx \gamma(t_k)$, $a_s^k = a_s(t_k)$, $D_k = D(t_k)$, где $(r_i, z_j) \in \Omega_h$, $t_k \in \omega_\tau$. Для уравнения (6.1) рассмотрим неявную разностную схему переменных направлений, называемую продольно-поперечной (схемой Писмена-Рэкфорда),

а для уравнения (6.2) — схему с весами. Переход от слоя k к слою $k+1$ осуществляется в два этапа. На первом этапе определяются промежуточные значения $c_{i,j}^{k+1/2}$ из системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{c_{i,j}^{k+1/2} - c_{i,j}^k}{0.5 \tau} &= \hat{D}_k \left[\frac{c_{i+1,j}^{k+1/2} - 2c_{i,j}^{k+1/2} + c_{i-1,j}^{k+1/2}}{h_r^2} + \frac{c_{i+1,j}^{k+1/2} - c_{i-1,j}^{k+1/2}}{2h_r r_i} \right] \\ &+ D_k \frac{c_{i,j+1}^k - 2c_{i,j}^k + c_{i,j-1}^k}{h_z^2} - a_1^{k+1/2} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}] c_{i,j}^{k+1/2} \\ &+ a_2^{k+1/2} w_{i,j}^{k+1/2} + a_3 \gamma^{k+1/2}, \quad \hat{D}_k \equiv D_{k+1/2}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{w_{i,j}^{k+1/2} - w_{i,j}^k}{0.5 \tau} &= (1 - \sigma) \left(a_1^k [1 - W_{i,j}^k] c_{i,j}^k - a_2^k w_{i,j}^k \right) + \\ &+ \sigma \left(a_1^{k+1/2} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}] c_{i,j}^{k+1/2} - a_2^{k+1/2} w_{i,j}^{k+1/2} \right). \end{aligned} \quad (6.6)$$

На втором этапе, пользуясь найденными $c_{i,j}^{k+1/2}$, находим $c_{i,j}^{k+1}$ из системы

$$\begin{aligned} \frac{c_{i,j}^{k+1} - c_{i,j}^{k+1/2}}{0.5 \tau} &= \hat{D}_k \left[\frac{c_{i+1,j}^{k+1/2} - 2c_{i,j}^{k+1/2} + c_{i-1,j}^{k+1/2}}{h_r^2} + \frac{c_{i+1,j}^{k+1/2} - c_{i-1,j}^{k+1/2}}{2h_r r_i} \right] \\ &+ D_{k+1} \frac{c_{i,j+1}^{k+1} - 2c_{i,j}^{k+1} + c_{i,j-1}^{k+1}}{h_z^2} - a_1^{k+1} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1}] c_{i,j}^{k+1} \\ &+ a_2^{k+1} w_{i,j}^{k+1} + a_3 \gamma^{k+1}, \quad \hat{D}_k \equiv D_{k+1/2}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{w_{i,j}^{k+1} - w_{i,j}^{k+1/2}}{0.5 \tau} &= (1 - \sigma) \left(a_1^{k+1/2} [1 - W_{i,j}^{k+1/2}] c_{i,j}^{k+1/2} - a_2^{k+1/2} w_{i,j}^{k+1/2} \right) \\ &+ \sigma \left(a_1^{k+1} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1}] c_{i,j}^{k+1} - a_2^{k+1} w_{i,j}^{k+1} \right). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Здесь, чтобы иметь возможность использовать алгоритм прогонки на s -м слое по времени ($s = k + 1/2; k + 1$), неизвестную величину $W_{i,j}^s$ заменяем её аппроксимацией из линейного по $\widetilde{W}_{i,j}^s$ уравнения

$$\begin{aligned} \widetilde{W}_{i,j}^s &= W_{i,j}^{s-1/2} + 4^{-1} \tau \left\{ a_1^{s-1/2} [1 - W_{i,j}^{s-1/2}] c_{i,j}^{s-1/2} w_{\max}^{-1} - \right. \\ &\left. - a_2^{s-1/2} W_{i,j}^{s-1/2} + a_1^s [1 - \widetilde{W}_{i,j}^s] c_{i,j}^{s-1/2} w_{\max}^{-1} - a_2^s \widetilde{W}_{i,j}^s \right\}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

В стандартных обозначениях $\dot{y} = f(t, y)$ это симметричная неявная схема $y_s = y_{s-1/2} + 4^{-1}\tau\{f_{s-1/2} + f_s\}$ для нормированного на w_{\max} уравнения (6.2) с фиксированной по времени функцией $c = c(t_{s-1/2}, r, z)$. Итерационную процедуру уточнения значений $\widetilde{W}_{i,j}^s$ укажем позже. Для определенности полагаем $\sigma = 1/2$. Погрешность аппроксимации есть $O(\tau^2 + h_r^2 + h_z^2)$.

Прогонка по радиусу r . Рассмотрим переход с k -го слоя на $k + 1/2$. Выразим значение $w_{i,j}^{k+1/2}$ из (6.6) и подставим в (6.5). В обозначениях

$$\begin{aligned} A_i &= 1 - h_r(2r_i)^{-1}, \quad B_i = 1 + h_r(2r_i)^{-1}, \quad \varkappa = 2h_r^2\tau^{-1}, \quad \hat{D}_k = D_{k+1/2}, \\ \hat{R}_k &= [a_2^{k+1/2} + 4\tau^{-1}]^{-1}, \quad \widetilde{V}_{i,j}^{k+1/2} = \hat{R}_k 2a_1^{k+1/2} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}], \\ V_{i,j}^k &= \hat{R}_k a_1^k [1 - W_{i,j}^k], \quad N_{i,j}^k = \hat{R}_k (4\tau^{-1} - a_2^k) w_{i,j}^k, \\ F_{i,j}^k &= \varkappa \hat{D}_k^{-1} [1 + 0.5\tau a_2^{k+1/2} V_{i,j}^k] c_{i,j}^k + h_r^2 \hat{D}_k^{-1} [a_2^{k+1/2} N_{i,j}^k + a_3 \gamma^{k+1/2}] + \\ &+ \frac{D_k h_r^2}{\hat{D}_k h_z^2} (c_{i,j+1}^k - 2c_{i,j}^k + c_{i,j-1}^k), \quad G_{i,j}^{k+1/2} = 2 + \varkappa \hat{D}_k^{-1} [1 + \widetilde{V}_{i,j}^{k+1/2}], \end{aligned}$$

при каждом фиксированном $j = 1, 2, \dots, N_2 - 1$ получаем

$$A_i c_{i-1,j}^{k+1/2} - G_{i,j}^{k+1/2} c_{i,j}^{k+1/2} + B_i c_{i+1,j}^{k+1/2} + F_{i,j}^k = 0, \quad k \geq 0. \quad (6.10)$$

Значения в начальный момент времени $t = 0$ (на нулевом слое) известны: $c_{i,j}^0 = \bar{c} = \text{const}$. Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(k + 1/2)$ -м слое по t в виде

$$c_{i,j}^{k+1/2} = \alpha_{i+1,j}^{k+1/2} c_{i+1,j}^{k+1/2} + \beta_{i+1,j}^{k+1/2}, \quad i = 0, 1, \dots, N_1 - 1, \quad k \geq 0. \quad (6.11)$$

Прогоночные коэффициенты: $\alpha_{i,j}^{k+1/2} = B_{i-1} [G_{i-1,j}^{k+1/2} - A_{i-1} \alpha_{i-1,j}^{k+1/2}]^{-1}$,

$$\beta_{i,j}^{k+1/2} = (A_{i-1} \beta_{i-1,j}^{k+1/2} + F_{i-1,j}^k) [G_{i-1,j}^{k+1/2} - A_{i-1} \alpha_{i-1,j}^{k+1/2}]^{-1}, \quad i = 2, \dots, N_1.$$

При $r \rightarrow +0$ имеем $\partial_r c / r = (\partial_r c(t, r, z) - \partial_r c(t, 0, z)) / r \approx \partial_r^2 c$. Начальные прогоночные коэффициенты находим из аппроксимации уравнений

$$\partial_t c = D[2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c] - a_1[1 - W]c + a_2 w + a_3 \gamma, \quad \partial_t w = a_1[1 - W]c - a_2 w$$

на $(k + 1/2)$ -м слое для $i = 1$ и условия $\partial_r c|_{+0} = 0$:

$$\alpha_{1,j}^{k+1/2} = 1 - \varkappa (4D_{k+1/2})^{-1} [1 + \widetilde{V}_{1,j}^{k+1/2}], \quad \beta_{1,j}^{k+1/2} = 4^{-1} F_{1,j}^k.$$

Ближайшая цель — найти значение $c_{N_1,j}^{k+1/2}$, необходимое для реализации прогонки. Аппроксимируем граничное условие (6.3) ($r = L$):

$$\begin{aligned} \frac{q_{1j}^{k+1/2} - q_{1j}^k}{0.5\tau} = 0.5\{ -b_k[q_{1j}^k]^2 - D_k\partial_r c(t_k, L, z_j) - \\ - b_{k+1/2}[q_{1j}^{k+1/2}]^2 - D_{k+1/2}\partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j)\}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

В граничном узле с точностью до $O(h_r^3)$ имеем: $m = k, k + 1/2$, $k \geq 0$,

$$2h_r\partial_r c(t_m, L, z_j) \approx c_{N_1-2,j}^m - 4c_{N_1-1,j}^m + 3c_{N_1,j}^m. \quad (6.13)$$

Значения концентрации на k -м слое уже известны. Для $(k + 1/2)$ -го слоя, подставляя значения $c_{N_1-2,j}^{k+1/2}$ и $c_{N_1-1,j}^{k+1/2}$ из соотношения (6.11), имеем

$$\begin{aligned} \partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j) \approx (2h_r)^{-1} \left[\left(3 + \alpha_{N_1,j}^{k+1/2} (\alpha_{N_1-1,j}^{k+1/2} - 4) \right) c_{N_1,j}^{k+1/2} + \right. \\ \left. + \beta_{N_1-1,j}^{k+1/2} + (\alpha_{N_1-1,j}^{k+1/2} - 4) \beta_{N_1,j}^{k+1/2} \right]. \end{aligned}$$

Запишем приближение компактнее:

$$\begin{aligned} A \equiv 3 + \alpha_{N_1,j}^{k+1/2} (\alpha_{N_1-1,j}^{k+1/2} - 4), \quad B \equiv \beta_{N_1-1,j}^{k+1/2} + (\alpha_{N_1-1,j}^{k+1/2} - 4) \beta_{N_1,j}^{k+1/2}, \\ 2h_r\partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j) \approx A c_{N_1,j}^{k+1/2} + B. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Соотношения (6.13), (6.14) подставляем в (6.12), обозначив $c_{N_1,j}^{k+1/2} = y$:

$$q_{1j}^m = g_m^{-1} c_{N_1,j}^m, \quad \frac{b_{k+1/2}}{g_{k+1/2}^2} y^2 + \left[\frac{4}{\tau g_{k+1/2}} + \frac{AD_{k+1/2}}{2h_r} \right] y + \Gamma = 0,$$

$$\Gamma \equiv b_k g_k^{-2} (c_{N_1,j}^k)^2 + \left[\frac{3D_k}{2h_r} - \frac{4}{\tau g_k} \right] c_{N_1,j}^k +$$

$$+ (2h_r)^{-1} [D_{k+1/2}B + D_k(c_{N_1-2,j}^k - 4c_{N_1-1,j}^k)], \quad m = k, k + 1/2.$$

Корни полученного квадратного уравнения по переменной y имеют разные знаки ($\tau \ll 1$). По физическому смыслу выбираем положительное значение $y = c_{N_1,j}^{k+1/2} > 0$. Погрешность аппроксимации граничного условия порядка $O(h_r^2 + \tau^2)$, что согласуется с разностной схемой в объеме.

Теперь найдем все значения $c_{i,j}^{k+1/2}$ для номеров $j = 0$ и $j = N_2$, $i = 0, 1, \dots, N_1$. Используя условие симметрии $\partial_z c|_{H/2} = 0$, получаем выражение $c_{i,0}^{k+1/2} = (4c_{i,1}^{k+1/2} - c_{i,2}^{k+1/2})/3$. Значения $c_{i,N_2}^{k+1/2} > 0$ (τ, h малы) однозначно определяются из квадратного уравнения, аппроксимирующего граничное условие (6.4) при $z = H$:

$$\begin{aligned} \frac{b_{k+1/2}}{g_{k+1/2}^2} (c_{i,N_2}^{k+1/2})^2 + \left[\frac{2}{\tau g_{k+1/2}} + \frac{3D_{k+1/2}}{2h_z} \right] c_{i,N_2}^{k+1/2} + \\ + \frac{D_{k+1/2}}{2h_z} (c_{i,N_2-2}^{k+1/2} - 4c_{i,N_2-1}^{k+1/2}) - \frac{2}{\tau g_k} c_{i,N_2}^k = 0. \end{aligned}$$

Зная все значения $c_{i,j}^{k+1/2}$, вычисляем концентрацию w :

$$\begin{aligned} w_{i,j}^{k+1/2} = \{ 4\tau^{-1} w_{i,j}^k + a_1^k [1 - W_{i,j}^k] c_{i,j}^k - a_2^k w_{i,j}^k + \\ + a_1^{k+1/2} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}] c_{i,j}^{k+1/2} \} [a_2^{k+1/2} + 4\tau^{-1}]^{-1}. \end{aligned}$$

Прогонка по переменной z . Поскольку в цилиндрических координатах возникает особенность при $r \rightarrow +0$, то переход с $(k+1/2)$ -го слоя по времени на $(k+1)$ -й совершается в два этапа. Первый этап: $i = 1$, $r \rightarrow +0$ (приближаем $\partial_r c/r \approx \partial_r^2 c$), реализуется алгоритм прогонки для системы

$$\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c) - a_1[1-W]c + a_2w + a_3\gamma, \quad \partial_t w = a_1[1-W]c - a_2w.$$

Второй этап: при $i = 2, \dots, N_1 - 1$, $r > 0$, реализуется алгоритм прогонки для такой же системы, но с заменой $(\dots) \mapsto (\partial_r^2 c + \partial_r c/r + \partial_z^2 c)$. Уравнение (6.7) для $i = 1$ принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{c_{1,j}^{k+1} - c_{1,j}^{k+1/2}}{0.5\tau} = 2D_{k+1/2} \frac{c_{2,j}^{k+1/2} - 2c_{1,j}^{k+1/2} + c_{0,j}^{k+1/2}}{h_r^2} + \\ + D_{k+1} \frac{c_{1,j+1}^{k+1} - 2c_{1,j}^{k+1} + c_{1,j-1}^{k+1}}{h_z^2} - \\ - a_1^{k+1} [1 - \widetilde{W}_{1,j}^{k+1}] c_{1,j}^{k+1} + a_2^{k+1} w_{1,j}^{k+1} + a_3 \gamma^{k+1}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Выразим значение $w_{1,j}^{k+1}$ из соотношения (6.8) ($i = 1$, $\sigma = 1/2$) и подставим

в уравнение (6.15). В обозначениях $\varkappa = 2h_z^2\tau^{-1}$,

$$\begin{aligned} G_{1,j}^{k+1} &= 2 + \varkappa D_{k+1}^{-1} [1 + \widetilde{V}_{1,j}^{k+1}], \quad \widetilde{V}_{1,j}^{k+1} = \frac{2a_1^{k+1} [1 - \widetilde{W}_{1,j}^{k+1}]}{a_2^{k+1} + 4\tau^{-1}}, \\ V_{1,j}^{k+1/2} &= \frac{a_1^{k+1/2} [1 - W_{1,j}^{k+1/2}]}{a_2^{k+1} + 4\tau^{-1}}, \quad N_{1,j}^{k+1/2} = \frac{[4\tau^{-1} - a_2^{k+1/2}] a_2^{k+1} w_{1,j}^{k+1/2}}{4\tau^{-1} + a_2^{k+1}}, \\ F_{1,j}^{k+1/2} &= \frac{2h_z^2 D_{k+1/2}}{h_r^2 D_{k+1}} (c_{2,j}^{k+1/2} - 2c_{1,j}^{k+1/2} + c_{0,j}^{k+1/2}) + \\ &+ \varkappa D_{k+1}^{-1} [1 + 0.5\tau a_2^{k+1} V_{1,j}^{k+1/2}] c_{1,j}^{k+1/2} + h_z^2 D_{k+1}^{-1} [N_{1,j}^{k+1/2} + a_3 \gamma^{k+1}], \end{aligned}$$

получаем

$$c_{1,j-1}^{k+1} - G_{1,j}^{k+1} c_{1,j}^{k+1} + c_{1,j+1}^{k+1} + F_{1,j}^{k+1/2} = 0, \quad k \geq 0. \quad (6.16)$$

Ищем приближение концентрации на $(k+1)$ -м слое по времени в виде

$$c_{1,j}^{k+1} = \alpha_{1,j+1}^{k+1} c_{1,j+1}^{k+1} + \beta_{1,j+1}^{k+1}, \quad j = 0, 1, \dots, N_2 - 1, \quad k \geq 0. \quad (6.17)$$

Определяем прогоночные коэффициенты: $\alpha_{1,j}^{k+1} = (G_{1,j-1}^{k+1} - \alpha_{1,j-1}^{k+1})^{-1}$,

$$\beta_{1,j}^{k+1} = (\beta_{1,j-1}^{k+1} + F_{1,j-1}^{k+1/2}) (G_{1,j-1}^{k+1} - \alpha_{1,j-1}^{k+1})^{-1}, \quad j = 2, \dots, N_2.$$

Начальные коэффициенты находим из (6.16) при $j = 1$ и $\partial_z c|_{H/2} = 0$:

$$\alpha_{1,1}^{k+1} = 1 - \varkappa (2D_{k+1})^{-1} [1 + \widetilde{V}_{1,1}^{k+1}], \quad \beta_{1,1}^{k+1} = 0.5 F_{1,1}^{k+1/2}.$$

Для номеров $i = 2, \dots, N_1 - 1$ используем разностную аппроксимацию (6.7). Выразим значение $w_{i,j}^{k+1}$ из выражения (6.8) ($\sigma = 1/2$) и подставим в соотношение (6.7). В обозначениях $\varkappa = 2h_z^2\tau^{-1}$,

$$\begin{aligned} G_{i,j}^{k+1} &= 2 + \varkappa D_{k+1}^{-1} [1 + \widetilde{V}_{i,j}^{k+1}], \quad V_{i,j}^{k+1/2} = \frac{a_1^{k+1/2} [1 - W_{i,j}^{k+1/2}]}{a_2^{k+1} + 4\tau^{-1}}, \\ \widetilde{V}_{i,j}^{k+1} &= \frac{2a_1^{k+1} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1}]}{a_2^{k+1} + 4\tau^{-1}}, \quad N_{i,j}^{k+1/2} = \frac{[4\tau^{-1} - a_2^{k+1/2}] a_2^{k+1} w_{i,j}^{k+1/2}}{4\tau^{-1} + a_2^{k+1}}, \\ F_{i,j}^{k+1/2} &= \frac{D_{k+1/2}}{D_{k+1}} h_z^2 \left[\frac{c_{i+1,j}^{k+1/2} - 2c_{i,j}^{k+1/2} + c_{i-1,j}^{k+1/2}}{h_r^2} + \frac{c_{i+1,j}^{k+1/2} - c_{i-1,j}^{k+1/2}}{2h_r r_i} \right] + \\ &+ \varkappa D_{k+1}^{-1} [1 + 0.5\tau a_2^{k+1} V_{i,j}^{k+1/2}] c_{i,j}^{k+1/2} + h_z^2 D_{k+1}^{-1} [N_{i,j}^{k+1/2} + a_3 \gamma^{k+1}], \end{aligned}$$

при каждом фиксированном $i = 2, 3, \dots, N_1 - 1$ получаем

$$c_{i,j-1}^{k+1} - G_{i,j}^{k+1} c_{i,j}^{k+1} + c_{i,j+1}^{k+1} + F_{i,j}^{k+1/2} = 0, \quad k \geq 0. \quad (6.18)$$

Ищем концентрацию в узлах сетки на $(k+1)$ -м слое по t в виде

$$c_{i,j}^{k+1} = \alpha_{i,j+1}^{k+1} c_{i,j+1}^{k+1} + \beta_{i,j+1}^{k+1}, \quad j = 0, 1, \dots, N_2 - 1, \quad k \geq 0. \quad (6.19)$$

Определяем прогоночные коэффициенты: $\alpha_{i,j}^{k+1} = \left(G_{i,j-1}^{k+1} - \alpha_{i,j-1}^{k+1} \right)^{-1}$,

$$\beta_{i,j}^{k+1} = \left(\beta_{i,j-1}^{k+1} + F_{i,j-1}^{k+1/2} \right) \left(G_{i,j-1}^{k+1} - \alpha_{i,j-1}^{k+1} \right)^{-1}, \quad j = 2, 3, \dots, N_2.$$

Начальные прогоночные коэффициенты находим из соотношения (6.18) при $j = 1$ и условия симметрии $\partial_z c|_{H/2} = 0$:

$$\alpha_{i,1}^{k+1} = 1 - \kappa(2D_{k+1})^{-1} [1 + \tilde{V}_{i,1}^{k+1}], \quad \beta_{1,1}^{k+1} = 0.5 F_{i,1}^{k+1/2}.$$

Ближайшая цель — определить граничные значения концентрации c_{i,N_2}^{k+1} , $i = 1, \dots, N_1 - 1$, необходимые для реализации прогонки. Запишем аппроксимацию граничного условия (6.4) ($z = H$, $k \geq 0$):

$$\begin{aligned} \frac{q_{2i}^{k+1} - q_{2i}^{k+1/2}}{0.5 \tau} = 0.5 \{ & -b_{k+1/2} [q_{2i}^{k+1/2}]^2 - D_{k+1/2} \partial_z c(t_{k+1/2}, r_i, H) \\ & - b_{k+1} [q_{2i}^{k+1}]^2 - D_{k+1} \partial_z c(t_{k+1}, r_i, H) \}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

В граничном узле с точностью до $O(h_z^3)$ имеем: $m = k + 1/2$, $k + 1$,

$$2h_z \partial_z c(t_m, r_i, H) \approx c_{i,N_2-2}^m - 4c_{i,N_2-1}^m + 3c_{i,N_2}^m. \quad (6.21)$$

Значения концентрации на $(k+1/2)$ -м слое уже известны. Для слоя $k+1$, подставляя значения c_{i,N_2-2}^{k+1} и c_{i,N_2-1}^{k+1} из соотношений (6.17) (при $i = 1$) и (6.19) (при $i = 2, \dots, N_1 - 1$), получаем аппроксимацию

$$\begin{aligned} \partial_z c(t_{k+1}, r_i, H) \approx (2h_z)^{-1} [& (3 + \alpha_{i,N_2}^{k+1} (\alpha_{i,N_2-1}^{k+1} - 4)) c_{i,N_2}^{k+1} + \\ & + \beta_{i,N_2-1}^{k+1} + (\alpha_{i,N_2-1}^{k+1} - 4) \beta_{i,N_2}^{k+1}]. \end{aligned}$$

Запишем приближение компактнее:

$$\begin{aligned} A \equiv 3 + \alpha_{i,N_2}^{k+1} (\alpha_{i,N_2-1}^{k+1} - 4), \quad B \equiv \beta_{i,N_2-1}^{k+1} + (\alpha_{i,N_2-1}^{k+1} - 4) \beta_{i,N_2}^{k+1}, \\ 2h_z \partial_z c(t_{k+1}, r_i, H) \approx A c_{i,N_2}^{k+1} + B. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Выражения (6.21), (6.22) подставляем в (6.20), обозначив $c_{i,N_2}^{k+1} = y$:

$$\begin{aligned} q_{2i}^m &= g_m^{-1} c_{i,N_2}^m, \quad \frac{b_{k+1}}{g_{k+1}^2} y^2 + \left[\frac{4}{\tau g_{k+1}} + \frac{AD_{k+1}}{2h_z} \right] y + \Gamma = 0, \\ \Gamma &\equiv \frac{b_{k+1/2}}{g_{k+1/2}^2} (c_{i,N_2}^{k+1/2})^2 + \left[\frac{3D_{k+1/2}}{2h_z} - \frac{4}{\tau g_{k+1/2}} \right] c_{i,N_2}^{k+1/2} + \\ &+ (2h_z)^{-1} \left(D_{k+1} B + D_{k+1/2} (c_{i,N_2-2}^{k+1/2} - 4c_{i,N_2-1}^{k+1/2}) \right), \end{aligned}$$

$m = k + 1/2$, $k + 1$. По физическому смыслу берем положительный корень квадратного уравнения по переменной y . Корни разных знаков, по крайней мере, при относительно малых τ ($\tau \ll 1$). Погрешность аппроксимации граничного условия $O(h_z^2 + \tau^2)$ согласуется со схемой в объеме.

Теперь найдем все $c_{i,j}^{k+1}$ при $i = 0$ и $i = N_1$, $j = 0, 1, \dots, N_2$. Используя граничное условие на оси цилиндра ($\partial_r c|_{r=0} = 0$), получаем $c_{0,j}^{k+1} = (4c_{1,j}^{k+1} - c_{2,j}^{k+1})/3$. Значения $c_{N_1,j}^{k+1} > 0$ находим из уравнения

$$\begin{aligned} \frac{b_{k+1}}{g_{k+1}^2} (c_{N_1,j}^{k+1})^2 + \left[\frac{2}{\tau g_{k+1}} + \frac{3D_{k+1}}{2h_r} \right] c_{N_1,j}^{k+1} + \\ + \frac{D_{k+1}}{2h_r} (c_{N_1-2,j}^{k+1} - 4c_{N_1-1,j}^{k+1}) - \frac{2}{\tau g_{k+1/2}} c_{N_1,j}^{k+1/2} = 0, \end{aligned}$$

аппроксимирующего условие (6.3) при $r = L$. По $c_{i,j}^{k+1}$ вычисляем

$$\begin{aligned} w_{i,j}^{k+1} &= \{ 4\tau^{-1} w_{i,j}^{k+1/2} + a_1^{k+1/2} [1 - W_{i,j}^{k+1/2}] c_{i,j}^{k+1/2} - a_2^{k+1/2} w_{i,j}^{k+1/2} + \\ &+ a_1^{k+1} [1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1}] c_{i,j}^{k+1} \} (a_2^{k+1} + 4\tau^{-1})^{-1}. \end{aligned}$$

Коррекция значений $\widetilde{W}_{i,j}^s$ ($s = k + 1/2$; $k + 1$) состоит в том, что можно положить $\widetilde{W}_{i,j}^s = w_{i,j}^s / w_{\max}$ и повторить вычисления по схеме переменных направлений до установления $\widetilde{W}_{i,j}^s \approx W_{i,j}^s$ (обычно две-три итерации).

Модификация для объемной десорбции. Вместо аппроксимации динамического граничного условия (6.12) используем равенство

$$D_{k+1/2} \partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j) = -\widetilde{b}_{k+1/2} c^2(t_{k+1/2}, L, z_j).$$

В граничном узле с точностью до $O(h_r^3)$ аппроксимируем

$$2h_r \partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j) \approx c_{N_1-2,j}^{k+1/2} - 4c_{N_1-1,j}^{k+1/2} + 3c_{N_1,j}^{k+1/2}.$$

Приближенные значения концентраций на k -м слое по времени уже известны. Для $(k + 1/2)$ -го слоя, подставляя значения $c_{N_1-2,j}^{k+1/2}$ и $c_{N_1-1,j}^{k+1/2}$ из выражения (6.11), получаем аппроксимацию граничного условия в форме

$$\tilde{b}_{k+1/2}(c_{N_1,j}^{k+1/2})^2 + AD_{k+1/2}c_{N_1,j}^{k+1/2}(2h_r)^{-1} + BD_{k+1/2}(2h_r)^{-1} = 0.$$

Выражения для A и B такие же, как и выше при прогонке по радиусу r . Квадратное уравнение по переменной $y = c_{N_1,j}^{k+1/2}$ имеет корни разных знаков ($\tau \ll 1$). Выбираем значение $y > 0$ по физическому смыслу. Аналогичные изменения проводятся при прогонке по переменной z .

Классическая диффузионная задача. При определенных условиях для упрощения расчетов считают диффузию единственным лимитирующим фактором (игнорируются физико-химические процессы на поверхности) и рассматривают краевую задачу с нулевыми граничными концентрациями:

$$\begin{aligned} \partial_t c &= D(t) [\partial_r^2 c + r^{-1} \partial_r c + \partial_z^2 c], \quad r \in (0, L), \quad z \in (0, H), \quad t \in (0, t_*), \\ \partial_r c(t, +0, z) &= 0, \quad c(t, L, z) = 0, \quad c(t, r, 0) = c(t, r, H) = 0, \quad c(0, r, z) = \bar{c}. \end{aligned}$$

В качестве приближения решения используется частичная сумма ряда

$$\begin{aligned} c(t, r, z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm} \exp \left\{ -\lambda_{nm} \int_0^t D(\tau) d\tau \right\} J_0 \left(\frac{\mu_m^0}{L} r \right) \sin \left(\frac{n\pi}{H} z \right), \\ A_{nm} &\equiv \frac{4(1 + (-1)^{n+1}) \bar{c}}{\pi n \mu_m^0 J_1(\mu_m^0)}, \quad \lambda_{nm} \equiv \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 + \left(\frac{\mu_m^0}{L} \right)^2, \end{aligned}$$

представляющего обобщенное решение (из-за несогласованности краевых условий). Здесь $D(t) \equiv D(T(t))$, J_0 , J_1 — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков, μ_m^0 — последовательные нули функции $J_0(\mu)$. Поток атомов водорода сквозь поверхность определяется выражением

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_S D c_n ds = \bar{c} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{8HD(t)[1 + (-1)^{n+1}]}{n\pi} \times \\ &\times \left[\frac{1 + (-1)^{n+1}}{n} + (-1)^{n+1} 2n \left(\frac{\pi L}{H\mu_m^0} \right)^2 \right] \exp \{ \dots \}. \end{aligned}$$

Часто ограничиваются первым слагаемым ($n = m = 1$), считая остальные быстро затухающими. Но в рассматриваемой задаче асимптотика по времени не столь важна: самое интересное происходит на этапе роста потока и в окрестности «верхушки» ТДС-пика. Сколько членов ряда необходимо

брать для хорошей аппроксимации графика ($\pm 5\%$)? Ряд сходится медленно. Например, при значениях $D_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $E_D = 6 \times 10^4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($D \approx 2 \times 10^{-7}$, $T = 773 \text{ К}$), $\bar{c} = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ нужно взять 144 члена ряда ($n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$; $1 \leq m \leq 18$). При четных n сумма по m равна нулю. На рис. 6.1 приведены по убыванию максимума приближения потока $I(t)$ частичными суммами с $(n, m) \leq (N, M) = (15, 18), (5, 10), (3, 3), (1, 1)$. Несколькими слагаемыми не обойтись, да и пик в такой модели только один. Несколько пиков получается в случае сравнимых каналов диффузии с различными коэффициентами $D^{(j)}$ (энергиями активации E_j).

6.3. Алгоритм и результаты моделирования

Изложим поэтапно алгоритм численного моделирования термодесорбции. Фиксируем значения $L, H, D_0, E_D, b_0, E_b, g_0, E_g, \bar{c}, w_{\max}, \bar{\gamma}, T_0, T_e, T_{\text{crit}}, a_1, a_2, a_3, \sigma, \rho, \tilde{c}$. Переход от слоя k к $k+1$ осуществляется в два этапа.

I-й этап: на $(k+1/2)$ -м слое по t ($k \geq 0$) алгоритм следующий.

- 1) Вычисляем значения $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}$ из уравнения (6.5) при $s = k+1/2$.
- 2) В соответствии с соотношениями (6.6), (6.7) прямым ходом прогонки вычисляем наборы коэффициентов $\alpha_{i,j}^{k+1/2}, \beta_{i,j}^{k+1/2}$.
- 3) Значения концентрации в граничных узлах определяем, решая квадратные уравнения относительно $y = c_{N_1,j}^{k+1/2} > 0$.
- 4) Обратным ходом прогонки по формуле (6.7) находим приближенные значения концентрации во всех внутренних узлах.
- 5) Используя граничные условия, доопределяем значения $c_{i,j}^{k+1/2}$ в граничных узлах при $j = 0$ и $j = N_2, i = 0, 1, \dots, N_1$.
- 6) Из второго уравнения разностной схемы в объеме вычисляем значения концентрации в дефектах:

$$w_{i,j}^{k+1/2} = \frac{N}{a_2^{k+1/2} + 4\tau^{-1}}, \quad N \equiv 4\tau^{-1}w_{i,j}^k + a_1^k[1 - W_{i,j}^k]c_{i,j}^k - \\ - a_2^k w_{i,j}^k + a_1^{k+1/2}[1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}]c_{i,j}^{k+1/2}.$$

- 7) Коррекция приближенных значений $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2}$ состоит в следующем: полагаем $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2} = w_{i,j}^{k+1/2}/w_{\max}$ и повторяем пункты алгоритма 2–6 до установления $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1/2} \approx W_{i,j}^{k+1/2}$ (обычно две-три итерации).

II-й этап: на $(k + 1)$ -м слое по t ($k \geq 0$) алгоритм следующий.

- 1) Вычисляем значения $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1}$ из уравнения (6.5) при $s = k + 1$.
- 2) В соответствии с соотношениями (6.12)–(6.16) прямой прогонкой вычисляем коэффициенты $\alpha_{1,j}^{k+1}$, $\beta_{1,j}^{k+1}$, $\alpha_{i,j}^{k+1}$, $\beta_{i,j}^{k+1}$.
- 3) Значения концентрации в граничных узлах определяем, решая квадратное уравнение относительно $y = c_{i,N_2}^{k+1} > 0$.
- 4) Обратным ходом прогонки по формулам (6.13), (6.16) находим приближенные значения концентрации во внутренних узлах.
- 5) Из граничных условий имеем $c_{i,j}^{k+1}$ при $i = 0$ и $i = N_1$, $j = 0, \dots, N_2$.
- 6) Из второго уравнения разностной схемы в объеме вычисляем

$$w_{i,j}^{k+1} = \frac{M}{a_2^{k+1} + 4\tau^{-1}}, \quad M \equiv 4\tau^{-1}w_{i,j}^{k+1/2} - a_2^{k+1/2}w_{i,j}^{k+1/2} + \\ + a_1^{k+1/2}[1 - W_{i,j}^{k+1/2}]c_{i,j}^{k+1/2} + a_1^{k+1}[1 - \widetilde{W}_{i,j}^{k+1}]c_{i,j}^{k+1}.$$

- 7) Коррекция значений $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1}$: можно положить $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1} = w_{i,j}^{k+1}/w_{\max}$ и повторить пункты 2–6 алгоритма до установления $\widetilde{W}_{i,j}^{k+1} \approx W_{i,j}^{k+1}$.

Результаты численного моделирования. На рис. 6.2–6.16 изображены графики десорбционного потока J . Варьируемые коэффициенты приводятся по убыванию максимумов J . Крестиком отмечается окончание начального поверхностного водорода. Разработанное математическое обеспечение для численного моделирования термодесорбции применимо в широком диапазоне параметров. В иллюстративных целях ограничимся конкретным набором значений. Фиксируем $\bar{\gamma} = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, $w_{\max} = 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Параметры по умолчанию, общие для всех графиков, берутся из таблицы 6.1.

Таблица 6.1. Общие значения параметров

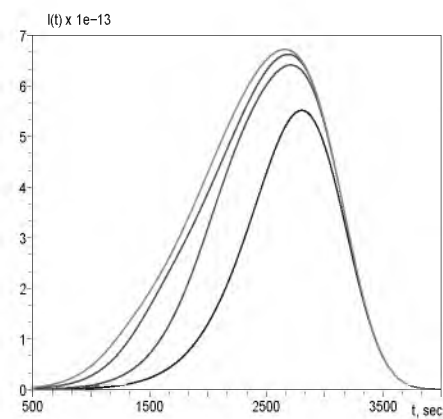
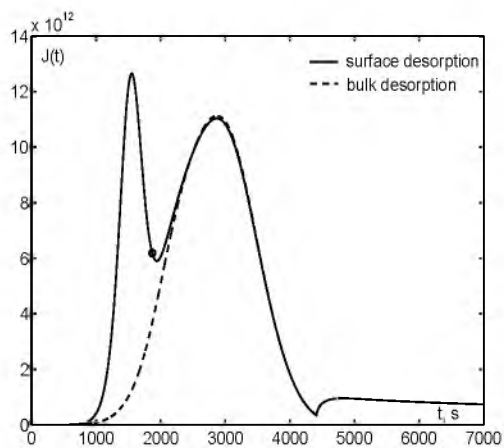
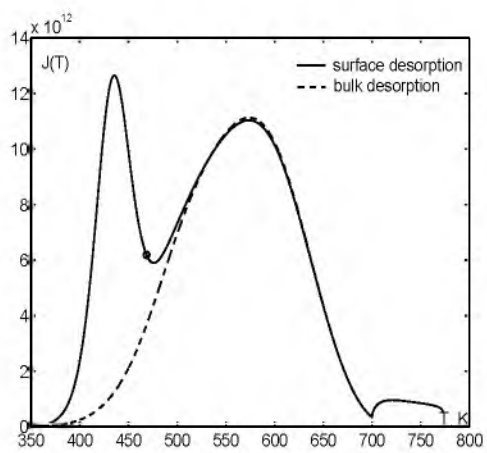
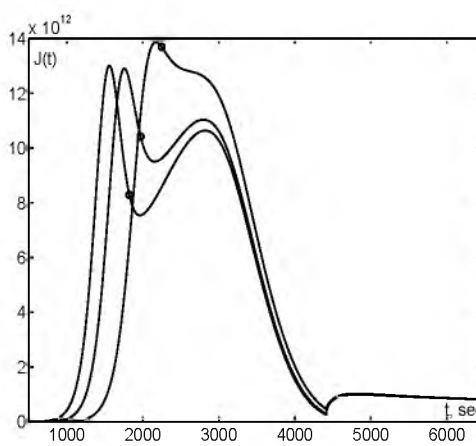
$b_0 = 2 \cdot 10^{-7}$	$E_b = 12 \cdot 10^4$	$T_0 = 293$	$a_1 = 0.3$	$L = 4 \cdot 10^{-3}$
$D_0 = 2 \cdot 10^{-3}$	$E_D = 6 \cdot 10^4$	$T_{\text{crit}} = 700$	$a_2 = 0.1$	$H = 2 \cdot 10^{-2}$
$g_0 = 10^3$	$E_g = 0$	$T_e = 773$	$a_3 = 10^{-4}$	$\bar{c} = 10^{22}$

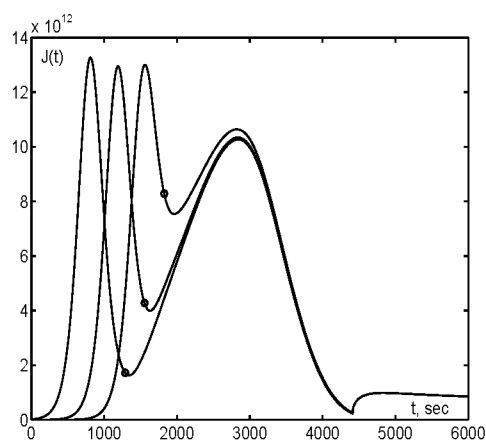
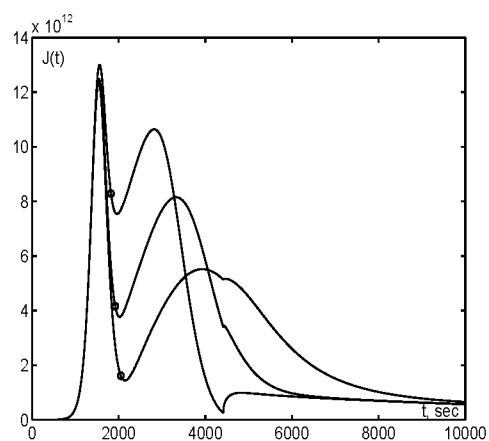
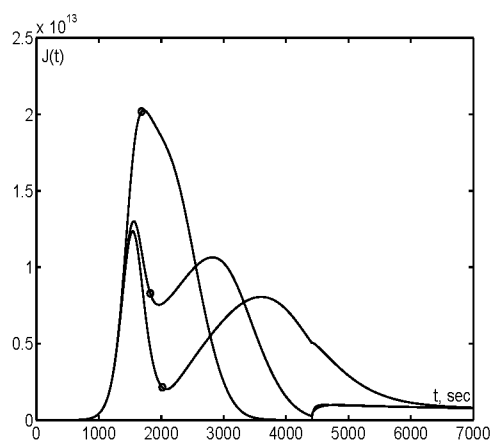
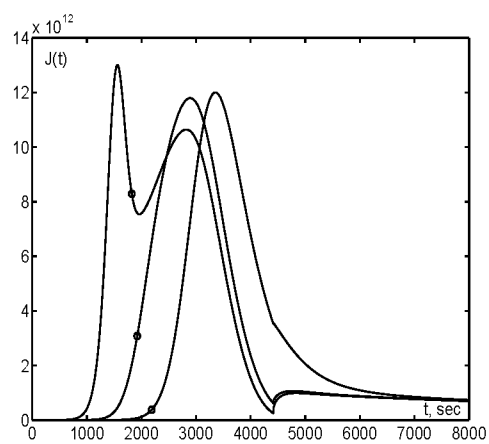
Построение дискретного ТДС-спектра в соответствии с экспериментом проводится следующим образом. Каждый этап вычислительного эксперимента выполняется при фиксированной внешней температуре экстрактора

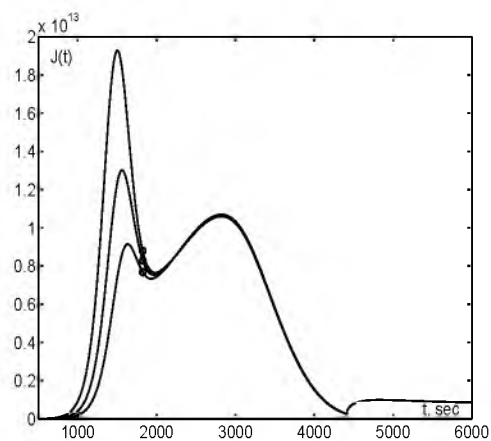
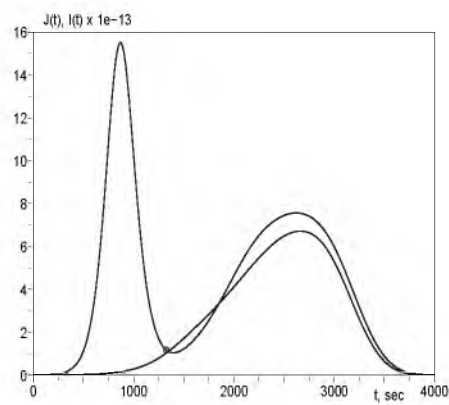
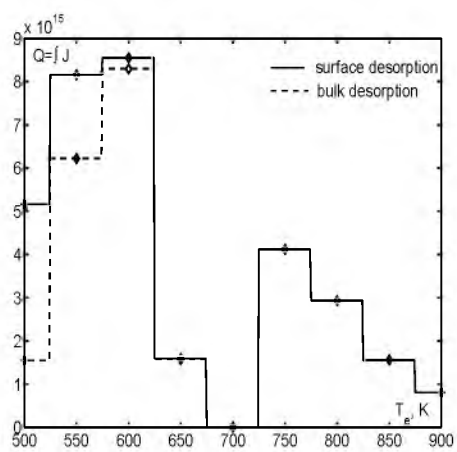
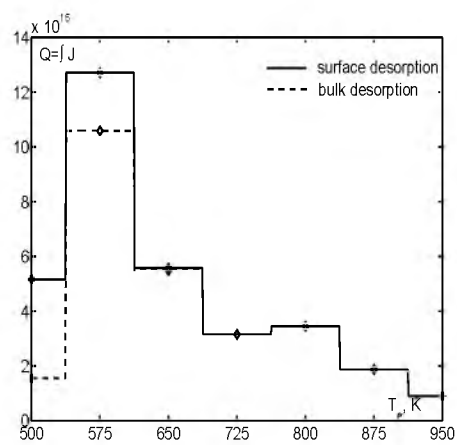
$T = T_e$, длительность этапа составляет 3 часа. Общее количество Q десорбировавшегося водорода вычисляется интегрированием потока $J(t)$ до тех пор, пока десорбция не сравняется с фоном (в масштабе максимального значения J_{\max}). Получаем точку графика на плоскости (T, Q) . Затем внешний нагрев $T = T_e$ увеличивается с заданным шагом дискретности и вычисления повторяются с начальной температуры T_0 и с начальными данными, полученными в результате предыдущего этапа вычислений.

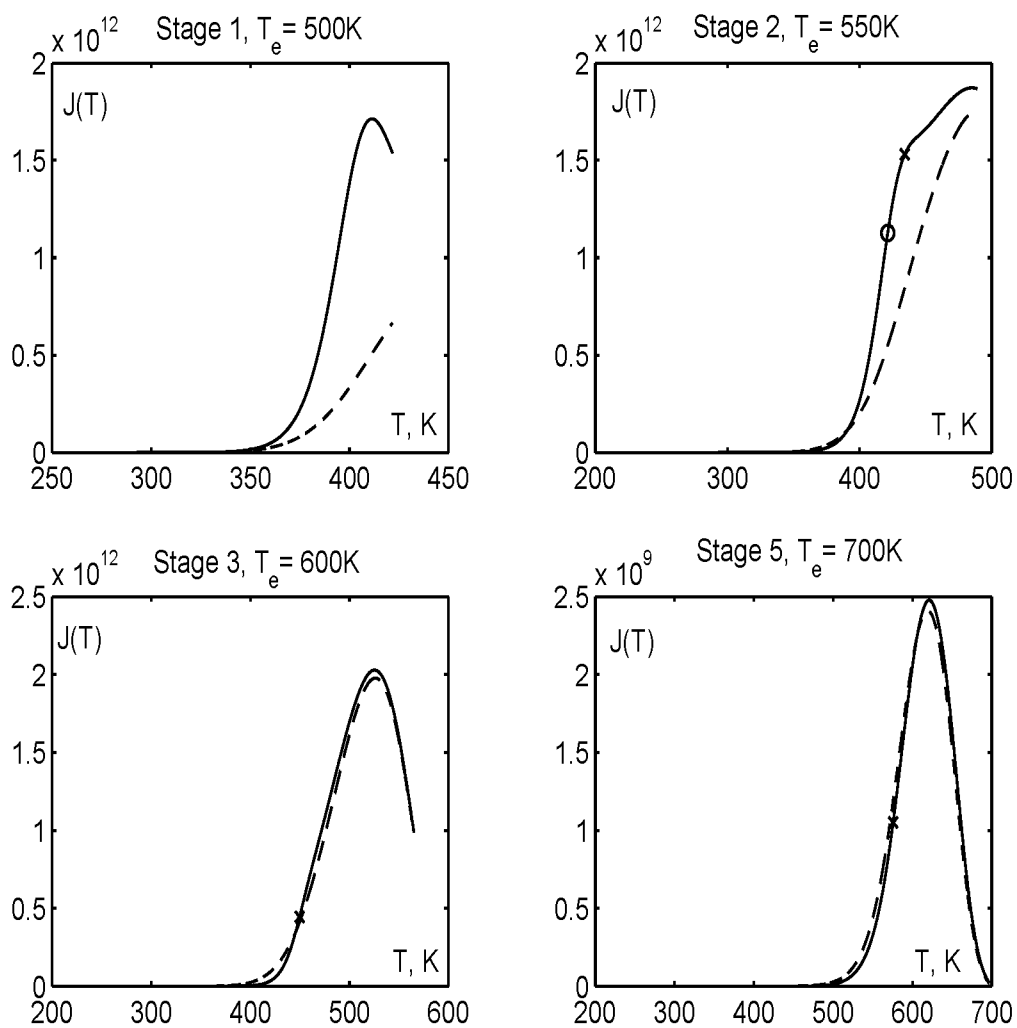
На рис. 6.2 показана зависимость потока J от времени t . Зависимость десорбции J от текущей температуры T ($T(t) \leftrightarrow t$) приведена на рис. 6.3. Влияние различных кинетических параметров на поверхностную десорбцию отражено в последующих шести иллюстрациях. Рис. 6.4 демонстрирует влияние предэкспоненциального множителя b_0 . Изменения значений параметра: $b_0 = 5 \times 10^{-9}$; 5×10^{-8} ; $2 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Влияние энергии активации E_b показано на рис. 6.5, изменения по убыванию максимума: $E_b \times 10^{-4} = 10$; 11; $12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Изменения для рис. 6.6: $D_0 = 2 \times 10^{-3}$; 5×10^{-4} ; $10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Рис. 6.7 показывает влияние энергии активации E_D : $E_D \times 10^{-4} = 5$; 6; 7. Вариации $g_0 = 10^3$; 10^4 ; 10^5 м^{-1} отражены на рис. 6.8. Рис. 6.9 показывает зависимость десорбционного потока от значений параметра $E_g \times 10^{-3} = 1$; 0; -1 . Площадь под графиками различна. Это соответствует различному начальному количеству атомов водорода на поверхности. На рис. 6.10 сопоставлены две кривые потока: левый график представляет десорбцию в соответствии с принятой моделью с динамическими граничными условиями, правый график является диффузионным потоком для упрощенной модели с нулевыми граничными условиями Дирихле. Значения параметров: $D_0 = 2 \times 10^{-3}$, $E_D = 6 \times 10^4$, $b_0 = 10^{-5}$, $E_b = 12 \times 10^4$, $g_0 = 10^3$, $E_g = 0$, $a_{10} = 0$, $a_3 \equiv 0$, $\bar{\gamma} = 3 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $w_{\max} = 10^{24} \text{ м}^{-3}$. На последующих четырех иллюстрациях сплошная линия соответствует модели с поверхностной десорбцией, пунктирная — с объемной. На рис. 6.11 показан дискретный ТДС-спектр с шагом внешней температуры нагрева $h_{T_e} = 50 \text{ К}$. Дискретный ТДС-спектр с шагом $h_{T_e} = 75 \text{ К}$ представлен на рис. 6.12. Перекрестие соответствует времени окончания начального поверхностного водорода. Рис. 6.13 иллюстрирует зависимость десорбционного потока $J(T)$ на первой, второй, третьей и шестой стадии построения дискретного ТДС-спектра, $h_{T_e} = 50 \text{ К}$. Изменения $J(T)$ на первой, второй, третьей и пятой стадии для $h_{T_e} = 75 \text{ К}$ можно проследить на рис. 6.14. Влияние температуры стенок экстрактора для ПД-модели показано на рис. 6.15, 6.16. Изменения следующие: $T_e = 873$; 773; 673.

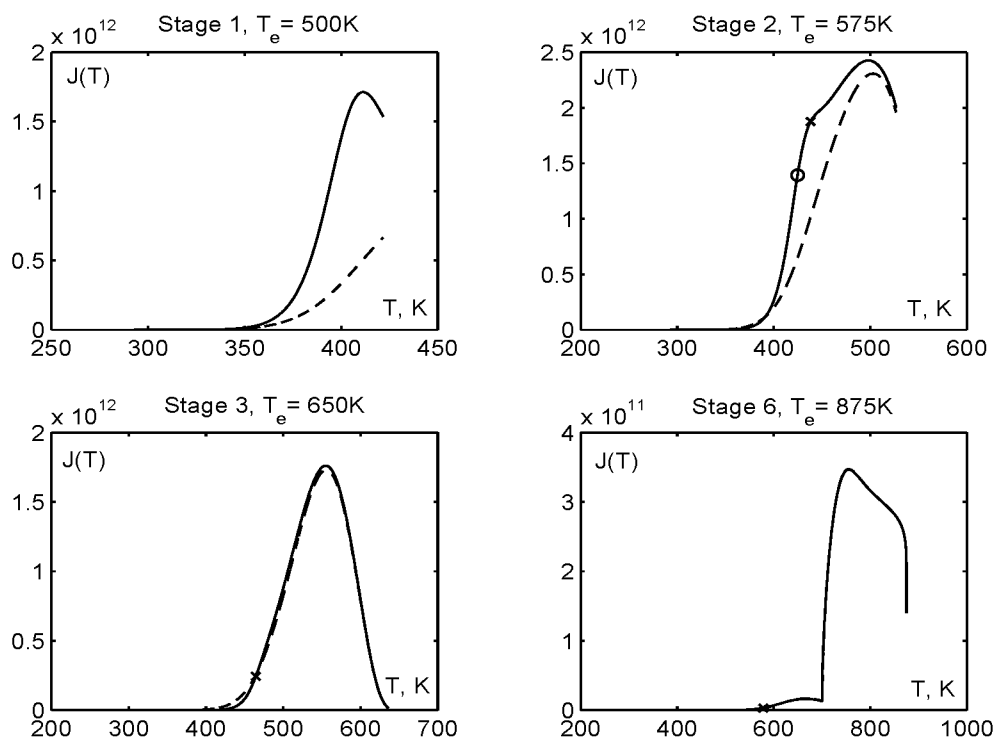
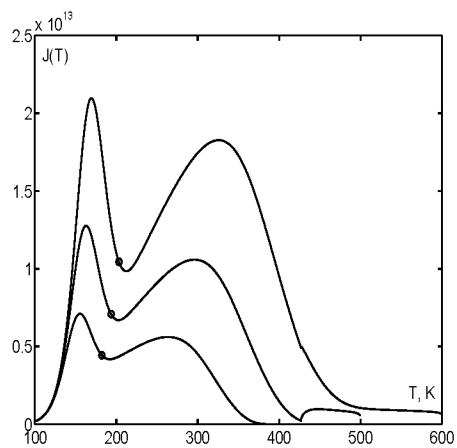
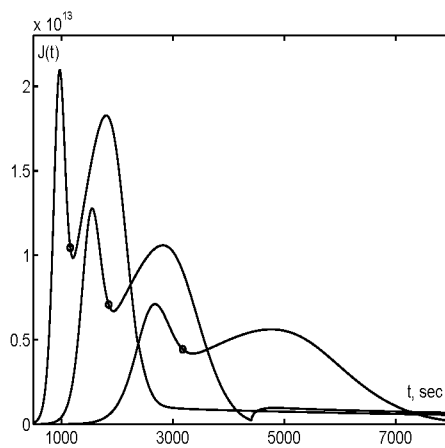
Итак, модель адекватна качественным представлениям о моделируемых процессах и может быть использована для оценки водородопроницаемости. Эти результаты опубликованы в работах [141, 172].

Рис. 6.1. Диффузионный поток $I(t)$.Рис. 6.2. Десорбционный поток $J(t)$.Рис. 6.3. ТДС-спектр $J(T)$.Рис. 6.4. Влияние параметра b_0 .

Рис. 6.5. Влияние параметра E_b .Рис. 6.6. Влияние параметра D_0 .Рис. 6.7. Влияние параметра E_D .Рис. 6.8. Влияние параметра g_0 .

Рис. 6.9. Влияние параметра E_g .Рис. 6.10. Сравнение $J(t)$ и $I(t)$.Рис. 6.11. ТДС-спектр, $h_{T_e} = 50$ К.Рис. 6.12. ТДС-спектр, $h_{T_e} = 75$ К.

Рис. 6.13. ТДС-стадии, $h_{T_e} = 50$ K.

Рис. 6.14. ТДС-стадии, $h_{T_e} = 75$ K.Рис. 6.15. Влияние T_e ($J(T)$).Рис. 6.16. Влияние T_e ($J(t)$).

7. Водородопроницаемость СКВОЗЬ ДЕФЕКТ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Перейдем к изложению результатов численного моделирования водородопроницаемости цилиндрической перегородки при наличии на входной поверхности дефекта защитного покрытия. Модель с динамическими граничными условиями анонсирована на стр. 146. Разностные аппроксимации приведены в [142, 143]. Для автономности изложения будем кратко приводить необходимые уточнения и сведения физико-химического содержания.

Конструкция из металла или сплава обеспечивает необходимую механическую прочность перегородки, а нанесенное защитное покрытие должно препятствовать миграции изотопов водорода. Дефекты защитной пленки могут подвергать соответствующую область конструкционного материала прямому воздействию водорода. Асимптотический анализ моделей и исследование влияния на водородопроницаемость геометрических факторов на поверхности (шероховатости, трещин) и в объеме (дефектов кристаллической структуры, пор) представлено в [68]. В статье [173] анализируется модель водородопроницаемости цилиндрического образца (радиуса основания L и высоты H), когда диффузия является единственным лимитирующим процессом. На входной поверхности $z = 0$, покрытой тонкой защитной пленкой, присутствует дефект покрытия малого радиуса r_0 , через который проникает водород. Остальная часть входной поверхности водородонепроницаема, как и боковая поверхность. На выходной стороне $z = H$ поддерживается вакуум. В начальный момент времени $t = 0$ образец обезводорожен. Затем на входной стороне скачкообразно повышается давление молекулярного водорода до уровня p . Если пренебречь относительно быстрым (это зависит от p , материала и размеров образца) переходным процессом, то в первом приближении можно считать, что концентрация растворенного водорода под дефектом поддерживается на постоянном уровне \bar{c} (находится в локальном равновесии с газообразной фазой по закону Сивертса, $\bar{c} \propto \sqrt{p}$). Растворенный (атомарный) водород диффундирует к выходной поверхности, рекомбинирует в молекулы и десорбируется. С помощью масс-спектрометра регистрируется проникающий поток.

Аналитическое исследование соответствующей краевой задачи проведено лишь для случая «бесконечной пластины» ($L \rightarrow +\infty$). Достаточно подробное обсуждение и библиография приведены в [173]. Отметим, что динамика поверхностных процессов, которым в последнее время уделяется повышенное внимание, в модели не учитывается.

Основная цель — построить на основе разностной аппроксимации вычислительный алгоритм моделирования водородопроницаемости цилиндрической перегородки при наличии дефекта покрытия с учетом динами-

ки поверхностных процессов. Результаты численного моделирования позволяют, в частности, определять лимитирующие факторы при различных соотношениях параметров (включая геометрические), оценивать величину проникающего потока и время его установления, распределение концентрации в объеме. Выявление этих факторов дает информацию о возможных путях воздействия, при необходимости, на материал (предварительная подготовка поверхности, различные добавки в объем). Из-за исключительной диффузионной подвижности изотопов водорода экспериментальные возможности, точность измерений существенно ограничены.

7.1. Диффузионная модель

В качестве базовой модели переноса в объеме рассмотрим краевую задачу водородопроницаемости цилиндрической перегородки с дефектом защитного покрытия входной поверхности, когда лимитирует диффузия:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (7.1)$$

$$r \in (0, L), \quad z \in (0, H), \quad t \in (0, t_*),$$

$$c(t, r, 0) = c_0, \quad r \in [0, r_0], \quad r_0 < L, \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(t, r, 0) = 0, \quad r \in (r_0, L], \quad t \geq 0, \quad (7.3)$$

$$c(t, r, H) = 0, \quad r \in [0, L], \quad t \geq 0, \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r}(t, L, z) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r}(t, +0, z) = 0, \quad (7.5)$$

$$c(0, r, z) = 0, \quad r \in [0, L], \quad z \in [0, H]. \quad (7.6)$$

Здесь $c(t, r, z)$ — концентрация растворенного атомарного водорода, диффундирующего в конструкционном материале (металле или сплаве); D — коэффициент диффузии, $[D] = \text{см}^2/\text{с}$. Предполагается, что эксперимент проводится при постоянной температуре $T = \bar{T}$, материал практически однороден, так что c_0 , D — константы. Для определенности полагаем $c_0 = \bar{c}$, равновесная растворимость при различных давлениях напуска p и температурах T отражена в справочниках. Линейные размеры дефекта относительно малы, считаем его круговым и расположенным в центре (что не является принципиальным ограничением для численного моделирования). Момент времени t_* определяется выходом проникающего потока $J(t)$ на стационарное значение. Следует отметить, что установление носит асимптотический характер: $J(t) \approx \text{const}$, $t \geq t_*$. Время t_* не следует выбирать

слишком большим, чтобы переходные процессы «не потерялись» на фоне стационара. Граничное условие (7.2) соответствует быстрому (в масштабе t_*) установлению локального равновесия на входной стороне. Условие $\partial_r c(t, +0, z) = 0$ следует из пространственной симметрии $c(t, r, z)$.

Уточнение постановки задачи. Цель состоит в разработке алгоритма численного моделирования потока водорода с выходной поверхности цилиндрического образца. В рамках модели (7.1)–(7.6):

$$J(t) = -D \int_0^L \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=H} 2\pi r dr.$$

Подсчет ведем в атомах ($[J] = 1/\text{с}$), хотя регистрируется молекулярный водород. Атомарная десорбция становится существенной лишь при очень высоких температурах. Изменения выражения $J(t)$ и модели в целом с учетом процесса рекомбинации атомов H в молекулы на поверхности (в приповерхностном объеме) приведены в последующих разделах.

Численное моделирование позволяет выявить особенности диффузионной кинетики, оценить влияние соотношений размеров образца и дефекта. Можно анализировать пространственное распределение H в образце в любой момент времени. В рассматриваемом первом приближении физический параметр один — коэффициент диффузии D , который в силу температурной зависимости по закону Аррениуса $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ «раздвигается» на предэкспоненту D_0 и энергию активации E_D .

Замечание 1. Формально нулевые начальные данные (7.6) не согласованы с начальным условием (7.2) при $t = +0$ (мгновенный скачок концентрации). С математической точки зрения решение краевой задачи следует понимать в рамках теории обобщенных решений. При дискретизации модели и численном моделировании учтен реальный быстрый переходный процесс (на нескольких первых шагах по t). Скачок можно считать краткой формальной записью этого начального этапа, как и всю модель — компактным «континуальным» представлением дискретного процесса.

7.2. Разностная аппроксимация

Рассматривая диффузионную модель (7.1)–(7.6) как базовую для последующего развития с целью учета динамики поверхностных процессов, изложение будем вести подробно, указав затем необходимые модификации.

Следуя стандартной технике [71], введем пространственную сетку

$$\Omega_h = \left\{ (r_i, z_j) \mid \begin{array}{l} r_i = ih_r, \quad 0 \leq i \leq N_1, \quad h_r = L/N_1 \\ z_j = jh_z, \quad 0 \leq j \leq N_2, \quad h_z = H/N_2 \end{array} \right\}$$

и сетку по времени $\omega_\tau = \{t_k = k\tau, 0 \leq k \leq K, \tau = t_*/K\}$. Значение $r_0 = 0$ и радиус дефекта $r_0 \in (0, L)$ различаем по контексту. Обозначим через $c_{i,j}^k$ приближенные значения объемной концентрации $c(t_k, r_i, z_j)$. С целью технического упрощения изложения при переходе с k -го на $(k+1)$ -й слой по времени t будем использовать обозначения, опуская номер слоя:

$$c_{i,j} = c_{i,j}^k, \quad \bar{c}_{i,j} = c_{i,j}^{k+1/2}, \quad \hat{c}_{i,j} = c_{i,j}^{k+1}, \quad (r_i, z_j) \in \Omega_h.$$

Для уравнения (7.1) рассмотрим неявную схему переменных направлений, называемую продольно-поперечной (схемой Писмена-Рэкфорда). Переход от слоя k к слою $(k+1)$ осуществляется в два этапа. На первом этапе определяются промежуточные значения $\bar{c}_{i,j}$ из соотношений

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_{i,j} - c_{i,j}}{0,5 \tau D} &= \frac{c_{i,j-1} - 2c_{i,j} + c_{i,j+1}}{h_z^2} + \\ &+ \frac{\bar{c}_{i-1,j} - 2\bar{c}_{i,j} + \bar{c}_{i+1,j}}{h_r^2} + \frac{\bar{c}_{i+1,j} - \bar{c}_{i-1,j}}{2r_i h_r}. \end{aligned}$$

На втором этапе, пользуясь уже известными $\bar{c}_{i,j}$, находим $\hat{c}_{i,j}$ из

$$\begin{aligned} \frac{\hat{c}_{i,j} - \bar{c}_{i,j}}{0,5 \tau D} &= \frac{\hat{c}_{i,j-1} - 2\hat{c}_{i,j} + \hat{c}_{i,j+1}}{h_z^2} + \\ &+ \frac{\bar{c}_{i-1,j} - 2\bar{c}_{i,j} + \bar{c}_{i+1,j}}{h_r^2} + \frac{\bar{c}_{i+1,j} - \bar{c}_{i-1,j}}{2r_i h_r}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Данные аппроксимации (для первого и второго этапов) рассматриваются во внутренних узлах сетки ($i = 1, \dots, N_1 - 1, j = 1, \dots, N_2 - 1$). Погрешность аппроксимации есть $O(\tau^2 + h_r^2 + h_z^2)$. При $r \rightarrow 0$ ($h_r \rightarrow 0$) в силу условия $\partial_r c|_{+0} = 0$ имеем $\partial_r c/r \approx \partial_r^2 c$ и для узлов с номером $i = 1$ используем также разностное приближение уравнения $\partial_t c = D[2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c]$.

Прогонка по радиусу r

Рассмотрим переход с k -го на $(k+1/2)$ -й слой. В обозначениях

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{1 - [2i]^{-1}}{\varkappa}, \quad B_i = \frac{1 + [2i]^{-1}}{\varkappa} \quad \left(i = \frac{r_i}{h_r}\right), \quad \varkappa = 2\left[1 + \frac{h_r^2}{D\tau}\right], \\ F_{i,j} &= \left(\frac{h_r}{h_z}\right)^2 \cdot \frac{c_{i,j-1} - 2c_{i,j} + c_{i,j+1}}{\varkappa} + \left[1 - \frac{2}{\varkappa}\right] c_{i,j} \quad (k \geq 0) \end{aligned}$$

при каждом фиксированном $j = 1, 2, \dots, N_2 - 1$ получаем

$$A_i \bar{c}_{i-1,j} - \bar{c}_{i,j} + B_i \bar{c}_{i+1,j} + F_{i,j} = 0 \quad (0 < i < N_1). \quad (7.8)$$

Значения в начальный момент времени $t = 0$ (на нулевом слое) известны: $c_{i,j}^0 = 0$. Следуя методу прогонки [71], ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на $(k + 1/2)$ -м слое ($k \geq 0$) в виде

$$\bar{c}_{i,j} = \alpha_{i+1,j} \bar{c}_{i+1,j} + \beta_{i+1,j} \quad (0 \leq i < N_1). \quad (7.9)$$

Прогоночные коэффициенты ($i = 2, 3, \dots, N_1$):

$$\alpha_{i,j} = \frac{B_{i-1}}{1 - A_{i-1} \alpha_{i-1,j}}, \quad \beta_{i,j} = \frac{F_{i-1,j} + A_{i-1} \beta_{i-1,j}}{1 - A_{i-1} \alpha_{i-1,j}}. \quad (7.10)$$

Варианты нахождения начальных коэффициентов

о Запишем соотношение (7.8) для $i = 1$:

$$\frac{1}{2\kappa} \bar{c}_{0,j} - \bar{c}_{1,j} + \frac{3}{2\kappa} \bar{c}_{2,j} + F_{1,j} = 0. \quad (7.11)$$

Из граничного условия (7.5) ($\partial_r c|_{+0} = 0$), с точностью до $O(h_r^3)$ имеем (здесь и далее используем формулы численного дифференцирования вида $f'_0 \approx [-3f_0 + 4f_1 - f_2]/[2h]$, $f'_2 \approx [f_0 - 4f_1 + 3f_2]/[2h]$)

$$0 = 2h_r \partial_r c(t_{k+1/2}, +0, z_j) \approx -\bar{c}_{2,j} + 4\bar{c}_{1,j} - 3\bar{c}_{0,j}. \quad (7.12)$$

Учитывая (7.11) и (7.12), находим $\alpha_{1,j} = (6 - \kappa)/4$, $\beta_{1,j} = F_{1,j}\kappa/4$.

о При $r \rightarrow +0$ имеем $\partial_r c/r = (\partial_r c(t, r, z) - \partial_r c(t, +0, z))/r \approx \partial_r^2 c$. Начальные коэффициенты $\alpha_{1,j}$, $\beta_{1,j}$ находим из аппроксимации уравнения $\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c)$ на $(k + 1/2)$ -м слое при $i = 1$ (при $i > 1$ аппроксимируем уравнение (7.1)) и условия $\partial_r c|_{+0} = 0$:

$$2(\bar{c}_{0,j} + \bar{c}_{2,j})\kappa^{-1} - \bar{c}_{1,j}(1 + 2\kappa^{-1}) + F_{1,j} = 0, \quad \bar{c}_{2,j} = 4\bar{c}_{1,j} - 3\bar{c}_{0,j}, \quad (7.13)$$

откуда $\alpha_{1,j} = (6 - \kappa)/4$, $\beta_{1,j} = F_{1,j}\kappa/4$. Получили те же выражения.

о Для нахождения начальных прогоночных коэффициентов воспользуемся осевой симметрией распределения концентрации. Значению $r = 0$ соответствует ось цилиндра. Пространственную область $[0, L] \times [0, H]$ можно рассматривать как половину осевого сечения цилиндра. Формально добавим симметричный узел ($i = -1$) и положим

$$\bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j} \quad (\bar{c}_{-1,j} \approx c(t_{k+1/2}, -h_r, z_j) = c(t_{k+1/2}, h_r, z_j)).$$

Продолжая действовать формально, запишем уравнение (7.8) для значения $i = 0$ ($r \approx 0$), учитывая условие симметрии:

$$\frac{\bar{c}_{-1,j}}{\varkappa} \left(1 - \frac{h_r}{2r}\right) - \bar{c}_{0,j} + \frac{\bar{c}_{1,j}}{\varkappa} \left(1 + \frac{h_r}{2r}\right) + F_{0,j} = 0, \quad \bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j}.$$

Особенность (деление на $r \approx 0$) при условии $\bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j}$ «сокращается» и отсюда получаем $\alpha_{1,j} = 2/\varkappa$, $\beta_{1,j} = F_{0,j}$. Отметим, что при $h_r^2/[D\tau] \approx 1$, $h_r \ll 1$ ($c_{0,j} \approx c_{1,j}$) имеем $\varkappa \approx 4$, $F_{0,j} \approx F_{1,j}$ и практически те же значения $\alpha_{1,j}$, $\beta_{1,j}$. Сравнимости $h_r^2/[D\tau] \sim 1$ целесообразно придерживаться из соображений сравнимости ошибок аппроксимации производных по времени и пространственным переменным.

- Продолжим функцию симметрично: $c(t, r, z) = c(t, -r, z)$ ($r < 0$), т. е. формально расширим диапазон $r \in [-L, L]$, оставив то же уравнение диффузии. При $r = 0$ имеем за счет $\partial_r c|_{+0} = 0$ разрешимую особенность: $\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c)$, $r = \pm 0$. «Склеим» уравнения диффузии на $[-L, L]$. Аналогично соотношению (7.13) получаем $2(\bar{c}_{-1,j} + \bar{c}_{1,j})/\varkappa - \bar{c}_{0,j}(1 + 2/\varkappa) + F_{0,j} = 0$. Положив $\bar{c}_{-1,j} = \bar{c}_{1,j}$, находим $\alpha_{1,j} = 4/(2 + \varkappa)$, $\beta_{1,j} = F_{0,j}\varkappa/(2 + \varkappa)$.

Численные эксперименты показали, что рассмотренные варианты нахождения начальных прогоночных коэффициентов при расчете на достаточно мелкой сетке, приводят к практически одинаковым результатам.

После выполнения прямого хода прогонки (вычисления $\alpha_{i,j}$, $\beta_{i,j}$) ближайшая цель — найти значение $\bar{c}_{N_1,j}$, необходимое для обратного хода прогонки. Запишем аппроксимацию первого из граничных условий (7.5) при $r = L$ ($\partial_r c(t, L, z) = 0$). В граничном узле с точностью до $O(h_r^3)$

$$2h_r \partial_r c(t_{k+1/2}, L, z_j) \approx \bar{c}_{N_1-2,j} - 4\bar{c}_{N_1-1,j} + 3\bar{c}_{N_1,j}.$$

Подставляя выражения $\bar{c}_{N_1-2,j}$, $\bar{c}_{N_1-1,j}$ из соотношения (7.9), находим

$$\bar{c}_{N_1,j} = \frac{\beta_{N_1,j}(4 - \alpha_{N_1-1,j}) - \beta_{N_1-1,j}}{3 + \alpha_{N_1,j}(\alpha_{N_1-1,j} - 4)}, \quad 0 < j < N_2.$$

По формуле (7.9) вычисляем значения $\bar{c}_{i,j}$ ($0 \leq i < N_1$, $0 < j < N_2$).

Теперь найдем оставшиеся $\bar{c}_{i,j}$ при $j = 0$ и $j = N_2$, $0 \leq i \leq N_1$. Согласно граничному условию (7.4) при $z = H$ ($c(t, r, H) = 0$) имеем $\bar{c}_{i,N_2} = 0$. Обозначим $i_0 = \max\{i: r_i \leq r_0\}$. Из граничных условий (7.2), (7.3) (при $z = 0$) получаем $\bar{c}_{i,0} = c_0$ ($0 \leq i \leq i_0$) и $\bar{c}_{i,0} = (4\bar{c}_{i,1} - \bar{c}_{i,2})/3$ ($i_0 < i \leq N_1$).

Прогонка по переменной z

Поскольку в цилиндрических координатах есть особенность при $r \rightarrow +0$, и на границе $z = 0$ задано смешанное краевое условие, то переход по времени с $(k + 1/2)$ -го слоя на $(k + 1)$ -й совершим в два шага.

Первый шаг: $i = 1$, $r \rightarrow +0$ ($h_r \ll r_0$, $\partial_r c / r \approx \partial_r^2 c$), реализуется алгоритм прогонки для уравнения $\partial_t c = D(2\partial_r^2 c + \partial_z^2 c)$. Его аппроксимация:

$$\frac{\hat{c}_{1,j} - \bar{c}_{1,j}}{0,5 \tau D} = \frac{\hat{c}_{1,j-1} - 2\hat{c}_{1,j} + \hat{c}_{1,j+1}}{h_z^2} + 2 \frac{\bar{c}_{0,j} - 2\bar{c}_{1,j} + \bar{c}_{2,j}}{h_r^2}$$

($0 < j < N_2$). В обозначениях $G = 2(1 + h_z^2/[D\tau])$,

$$\bar{F}_{1,j} = 2\left(\frac{h_z}{h_r}\right)^2 (\bar{c}_{0,j} - 2\bar{c}_{1,j} + \bar{c}_{2,j}) + (G - 2)\bar{c}_{1,j}$$

получаем

$$\hat{c}_{1,j-1} - G\hat{c}_{1,j} + \hat{c}_{1,j+1} + \bar{F}_{1,j} = 0, \quad k \geq 0. \quad (7.14)$$

Ищем приближенные значения концентрации на $(k + 1)$ -м слое в виде

$$\hat{c}_{1,j} = \alpha_{1,j+1} \hat{c}_{1,j+1} + \beta_{1,j+1}, \quad 0 \leq j < N_2, \quad k \geq 0, \quad (7.15)$$

Подставляя в (7.14) выражение $\hat{c}_{1,j-1} = \alpha_{1,j} \hat{c}_{1,j} + \beta_{1,j}$ ($0 < j < N_2$), находим прогоночные коэффициенты ($1 < j \leq N_2$):

$$\alpha_{1,j} = \frac{1}{G - \alpha_{1,j-1}}, \quad \beta_{1,j} = \frac{\bar{F}_{1,j-1} + \beta_{1,j-1}}{G - \alpha_{1,j-1}}. \quad (7.16)$$

Начальные коэффициенты $\alpha_{1,1}$, $\beta_{1,1}$ находим из формулы (7.15) при $j = 0$ и условия (7.2) ($\hat{c}_{1,0} = c_0$): $\alpha_{1,1} = 0$, $\beta_{1,1} = c_0$.

Второй шаг: $i = 2, \dots, N_1 - 1$, $r > 0$, прогонка для уравнения (7.1). Для разностного соотношения (7.7) в обозначениях

$$\bar{F}_{i,j} = \left(\frac{h_z}{h_r}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{1}{2i}\right) \bar{c}_{i-1,j} - 2\left(1 - \frac{h_r^2}{D\tau}\right) \bar{c}_{i,j} + \left(1 + \frac{1}{2i}\right) \bar{c}_{i+1,j} \right]$$

при каждом $i = 2, 3, \dots, N_1 - 1$ получаем

$$\hat{c}_{i,j-1} - G\hat{c}_{i,j} + \hat{c}_{i,j+1} + \bar{F}_{i,j} = 0, \quad k \geq 0. \quad (7.17)$$

Ищем значения концентрации в узлах сетки на $(k + 1)$ -м слое в виде

$$\hat{c}_{i,j} = \alpha_{i,j+1} \hat{c}_{i,j+1} + \beta_{i,j+1}, \quad 0 \leq j < N_2, \quad k \geq 0. \quad (7.18)$$

Прогоночные коэффициенты ($j = 2, \dots, N_2$):

$$\alpha_{i,j} = \frac{1}{G - \alpha_{i,j-1}}, \quad \beta_{i,j} = \frac{\bar{F}_{i,j-1} + \beta_{i,j-1}}{G - \alpha_{i,j-1}}. \quad (7.19)$$

Начальные коэффициенты при $r \leq r_0$ ($i \leq i_0$) находим из (7.18) при $j = 0$ и условия (7.2) $\hat{c}_{i,0} = c_0$: $\alpha_{i,1} = 0$, $\beta_{i,1} = c_0$. Начальные коэффициенты при $r > r_0$ ($i > i_0$) определяем из (7.17) при $j = 1$ и граничного условия (7.3) $\partial_z c(t, r, 0) = 0$, $r > r_0$ ($-3\hat{c}_{i,0} + 4\hat{c}_{i,1} - \hat{c}_{i,2} = 0$): $\alpha_{i,1} = 2 - G/2$, $\beta_{i,1} = \bar{F}_{i,1}/2$.

Граничные значения, необходимые для реализации обратного хода метода прогонки, находим из условия (7.4): $\hat{c}_{i,N_2} = 0$ ($0 \leq i \leq N_1$). По формулам (7.15), (7.18) вычисляем $\hat{c}_{i,j}$ ($0 < i < N_1$, $0 \leq j < N_2$).

Найдем оставшиеся приближенные значения концентрации $\hat{c}_{i,j}$ с индексами $i = 0$ и $i = N_1$, $0 \leq j < N_2$. Из граничного условия (7.5) ($\partial_r c|_{+0} = 0$) и аппроксимации (7.12), получаем $\hat{c}_{0,j} = (4\hat{c}_{1,j} - \hat{c}_{2,j})/3$. Аналогично, согласно первому условию (7.5) $\partial_r c(t, L, z) = 0$ и $\hat{c}_{N_1,j} = (4\hat{c}_{N_1-1,j} - \hat{c}_{N_1-2,j})/3$.

Как и на этапе прогонки по r можно предложить другой вариант вычислений с использованием дополнительного (фиктивного) узла. В этом случае значения концентрации на границе ($i = 0$) можно искать в цикле прогонки по переменной z , а при нахождении $\bar{F}_{0,j}$ формально считать, что имеются узлы $\hat{c}_{-1,j}$ ($\hat{c}_{-1,j} = \hat{c}_{1,j}$).

Для контроля погрешности вычислений используем критерий материального баланса в объеме:

$$\begin{aligned} \int_0^{t_*} \left[-D \int_0^{r_0} \partial_z c|_0 2\pi r dr \right] dt - \int_0^{t_*} \left[-D \int_0^L \partial_z c|_H 2\pi r dr \right] dt = \\ = \int_0^H \int_0^L c(t_*, r, z) 2\pi r dr dz \equiv Q. \end{aligned}$$

Слева — разность количеств атомов водорода, растворившихся в образце на входной стороне сквозь дефект покрытия и покинувших выходную сторону, а справа — количество H , находящихся в материале. В принципе, можно вместо t_* использовать и другие «контрольные» значения времени.

Обозначим входной и выходной потоки через

$$J_0(t) \equiv -D \int_0^{r_0} \partial_z c(t, r, 0) 2\pi r dr, \quad J_H(t) \equiv -D \int_0^L \partial_z c(t, r, H) 2\pi r dr.$$

В программной реализации предусмотрен контроль дисбаланса (относительно «измерений на выходе») на уровне процента:

$$\int_0^{t_*} J_0(t) dt - \int_0^{t_*} J_H(t) dt - Q \leq 0.01 \int_0^{t_*} J_H(t) dt.$$

С целью повышения точности использовалась экстраполяция по Ричардсону $C(t, r, z) = (4c_{h_r/2}(t, r, z) - c_{h_r}(t, r, z))/3$. Когда радиус дефекта $r_0 \ll L$, применялась техника сгущения сетки (адаптивная сетка).

7.3. Численное моделирование

Безразмерная форма краевой задачи

Для представления результатов численного моделирования перейдем к безразмерным переменным, используя естественные для данной задачи нормировки: $u = c/c_0$, $\rho = r/L$, $\zeta = z/H$, $\tau = (D/L^2)t$. Значение L^2/D интерпретируется как характерное время диффузионного выравнивания концентрации в области с линейными размерами порядка L (в вертикальном направлении, по оси z , диффузия при сравнимых $H \sim L$ быстрее вследствие вакуумирования с выходной стороны). Обозначив дополнительно $\rho_0 = r_0/L < 1$, $R = L/H$, приходим к безразмерной краевой задаче:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial u}{\partial \rho} \right) + R^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2}, \quad \rho, \zeta \in (0, 1), \\ u(\tau, \rho, 0) &= 1, \quad \rho \in [0, \rho_0], \quad \tau > 0, \\ \frac{\partial u}{\partial \zeta}(\tau, \rho, 0) &= 0, \quad \rho \in (\rho_0, 1], \quad \tau \geq 0, \\ u(\tau, \rho, 1) &= 0, \quad \rho \in [0, 1], \quad \tau \geq 0, \\ \frac{\partial u}{\partial \rho}(\tau, 1, \zeta) &= 0, \quad \frac{\partial u}{\partial \rho}(\tau, +0, \zeta) = 0, \\ u(0, \rho, \zeta) &= 0, \quad \rho \in [0, 1], \quad \zeta \in [0, 1]. \end{aligned}$$

Варьируемыми параметрами являются $R > 0$ и $\rho_0 \in (0, 1)$. Формально получили уравнение диффузии в анизотропной среде: $D_\rho = 1$, $D_\zeta = R^2$. Чем меньше H (тоньше перегородка), тем быстрее диффузия в направлении ζ (оси z). Коэффициент D_ζ отражает соотношение геометрических характеристик образца. За «время» τ характерной «длиной» по ρ является $\sqrt{\tau}$, а по ζ — $R\sqrt{\tau}$. Установление ($\partial_\tau u \approx 0$) определяется значением $\tau_* = (D/L^2)t_*$.

Введем безразмерный усредненный (по основанию площади π) выходной поток

$$U(\tau) = -\frac{1}{\pi} \int_0^1 R^2 \frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} 2\pi \rho d\rho.$$

Функция $U(\tau)$ монотонно растет, выходя асимптотически на стационарное значение $U_* = U(\tau_*)$. В отсутствие защитного покрытия (формально считаем $\rho_0 = 1$) имеем максимум $U_* = R^2$ ($\partial_\rho u = 0$, $\partial_\zeta u|_{\tau_*} = -1$).

Исходный усредненный поток имеет представление

$$I(t) \equiv \frac{J(t)}{\pi L^2} = \frac{Dc_0}{H} V(\tau) \quad (\tau = DL^{-2}t),$$

$$V(\tau) \equiv R^{-2}U(\tau) = -2 \int_0^1 \frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} \rho d\rho.$$

Величина Dc_0/H равна плотности проникающего стационарного потока в отсутствие защитного покрытия ($\rho_0 = 1$). Следовательно, число $V(DL^{-2}t) \in (0, 1)$ является долей $I(t)$ в максимально возможной плотности выходного потока Dc_0/H . В пределе ($\rho_0 = 1$) имеет максимум $V_* = 1$.

Для определенности фиксируем диапазон для коэффициента диффузии D : $10^{-8} - 10^{-5}$ см²/с и будем рассматривать цилиндрическую перегородку, соизмеримую с мелкой монетой (перегородка локального технологического трубопровода). Остановимся на следующих значениях параметров модели: $\rho_0 = \{1/50, 2/50, \dots, 1/5\}$, $R = \{1/3, 1/2, 7/10, 1, 3/2, 3, 5, 7, 10\}$.

При дальнейшем увеличении ρ_0 уже трудно говорить о наличии защитного покрытия. На начальных шагах по времени, когда в образце еще пренебрежимо мало водорода, но в приповерхностном объеме под дефектом покрытия уже устанавливается концентрация $u(\rho, 0) = 1$ ($\rho \leq \rho_0$), происходит резкий скачок концентрации в узлах, прилегающих к дефекту. Чтобы сгладить этот начальный всплеск, при решении безразмерной задачи концентрацию водорода под дефектом защитного покрытия наращиваем постепенно, но относительно быстро. Это соответствует физическим предположениям и лишь формализовано в модели начальным скачком концентрации. Вычислительный эксперимент проводится с малым шагом $\Delta\tau$ (в исходном времени Δt порядка секунды — за это время ничего заметного в «монете» не произойдет). Определим $u(\Delta\tau, \rho, 0) = 10^{-3}$, $u(2\Delta\tau, \rho, 0) = 10^{-2}$, $u(3\Delta\tau, \rho, 0) = 10^{-1}$, $u(4\Delta\tau, \rho, 0) = 1/2$, $u(5\Delta\tau, \rho, 0) = 1$, $\rho \leq \rho_0$. За пять шагов выходим на уровень $u = 1$ под дефектом. При контроле материального баланса сдвигаем время начала эксперимента: $0 \rightarrow 5\Delta\tau$.

Выходными параметрами вычислительного эксперимента являются τ_* , τ_0 , $U_*(V_*)$, где τ_0 — время запаздывания, вычисляемое по формуле

$$\tau_0 = \tau_* - S(\tau_*)[\dot{S}(\tau_*)]^{-1} = \tau_* - S(\tau_*)U^{-1}(\tau_*), \quad S(\tau) \equiv \int_0^\tau U(\tau) d\tau$$

($\dot{S} \equiv dS/d\tau$). В исходном времени получаем $t_0 = t_* - \int_0^{t_*} J(t)dt/J(t_*)$. Геометрически это точка пересечения с осью t асимптоты графика функции $Q(t) = \int_0^t J(\tau)d\tau$ (количество проникающего сквозь перегородку атомов водорода). С учетом асимптотического характера выхода на стационарный режим проницаемости точность вычисления $\tau_0(t_0)$ возрастает с ро-

стом $\tau_*(t_*)$. Время выхода на стационар, значение установившегося потока и время запаздывания — регистрируемые экспериментально величины. Они являются входной информацией для обратной задачи оценки кинетических параметров водородопроницаемости по измерениям.

Критерий останова и тестирование

В качестве критерия останова использовались два условия:

$$\left\{ U(\tau_n) > \alpha(\rho_0 R)^2 \right\} \wedge \left\{ \frac{U(\tau_n) - U(\tau_{n-\bar{n}})}{C R^2} < \varepsilon \right\}.$$

Здесь первое условие необходимо, чтобы исключить останов в начале эксперимента, когда выходной поток очень мал. Ориентиром является $\max U_* = R^2$ ($\rho_0 = 1$) и пропорциональность U_* в линейном приближении площади дефекта ($\propto \rho_0^2$). Коэффициент α является эмпирическим, в рассматриваемом диапазоне параметров модели использовалось значение $\alpha = 1/30$. Второе условие срабатывает, когда изменение потока относительно мало в течение заметного времени реального эксперимента (например, $t_n - t_{n-\bar{n}} \approx 10$ мин.). Другой возможный вариант критерия останова: $\{\ddot{U}(\tau_n) < 0\} \wedge \{|U(\tau_n) - U(\tau_{n-\bar{n}})|/[C R^2] < \varepsilon\}$. В этом случае первое условие учитывает, что графики потока имеют точку перегиба: сначала кривая выпуклая, а с выходом на стационар — вогнутая.

Проведены вычислительные эксперименты для различных C : $C_1 = \rho_0^2$ (на рис. 7.1 и 7.2 моменты останова для различных ε обозначены \bigcirc), $C_2 = U(\tau_{n-\bar{n}})$ (\blacksquare), $C_3 = \tau_n - \tau_{n-\bar{n}}$ (Δ). Результаты варьирования R , ρ_0 показали, что лучше работает условие на ограничение «производной» выходного потока (Δ). В расчетах использовались значения $C = C_3$ и $\varepsilon = 10^{-3}$.

Дополнительно проведен контрольный расчет при $\rho_0 = 1$ — это соответствует пластине без защитного покрытия. Исследование стационарной водородопроницаемости пластины допускает в принятой модели аналитическое решение. Расчеты подтвердили, что $u(\tau, \rho, \zeta) = 1 - \zeta$ ($\tau \geq \tau_*$) и время запаздывания сквозь пластину толщины ℓ равно $\ell^2/[6D]$ [48], в нашем случае $1/[6R^2]$. Также проверена асимптотика $U_* \rightarrow R^2$ при $\rho_0 \rightarrow 1$.

Результаты моделирования

На рис. 7.3–7.9 представлены результаты численного моделирования для различных значений R и ρ_0 . По итогам вычислительного эксперимента в безразмерной форме рассматриваем три основные характеристики: τ_* , τ_0 , U_* ($V_* = R^{-2}U_*$). По умолчанию очередность перечисления значений

соответствует убыванию максимумов. Пунктиром обозначается кривая, соответствующая $R = 1.5$. «Водораздел» $R = 1.5$ достаточно условен, на качественном уровне следует говорить об относительно малых и больших R . Пересчет в исходные переменные определяется значениями D , L .

На рис. 7.3, 7.4 заметна слабая зависимость (безразмерных временных) характеристик τ_* , τ_0 от радиуса дефекта. В пределах $\rho_0 < 0.2$ (принятая граница, когда, по-видимому, еще можно говорить о защитном покрытии) наблюдается экстремум функций $\tau_*(\rho_0)$, $\tau_0(\rho_0)$ при рассматриваемых значениях $R < 1.5$ (смена знака производных на рис. 7.5, 7.6). Это связано с возрастающим влиянием граничных условий (изолированной боковой поверхности). При $R \geq 1.5$ сохраняется монотонность. По рис. 7.7, 7.9 можно оценить скорость изменения стационара U_* при вариациях R и ρ_0 .

На качественном уровне, ориентируясь на «идеальные» экспериментальные погрешности в пределах 10% и не различая выходные модельные потоки в пределах 1%, можно утверждать следующее. При $R = L/H > 3$, $\rho_0 < 0.2$ влияние граничных условий при $r = L$ на величину стационарного проникающего потока незначительно и можно практически считать цилиндр пластиной ($L \rightarrow +\infty$) (см. рис. 7.9). Это согласуется с результатами (см. [173]) и позволяет использовать при $R > 3$ аналитические методы исследования. С практической точки зрения результат позволяет оценить, когда проникающий ноток пропорционален количеству дефектов (их плотности). Разработанное программное обеспечение позволяет при необходимости анализировать и пространственное распределение диффузанта в образце в различные моменты времени (рис. 7.10–7.12).

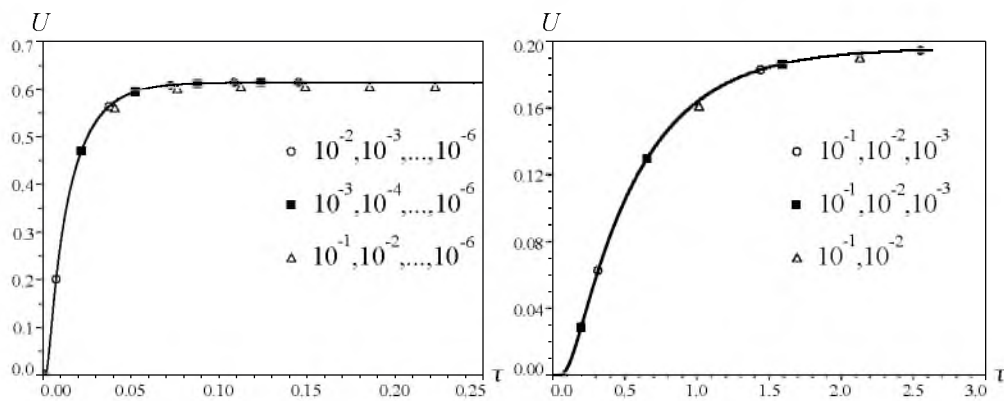


Рис. 7.1. Останов: $R = 5$, $\rho_0 = 0.08$. Рис. 7.2. Останов: $R = 0.8$, $\rho_0 = 0.2$.

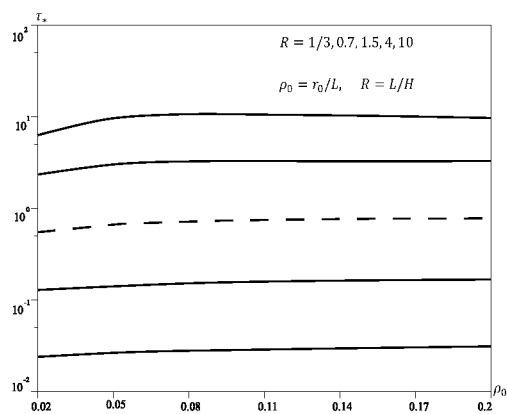


Рис. 7.3. Время установления.

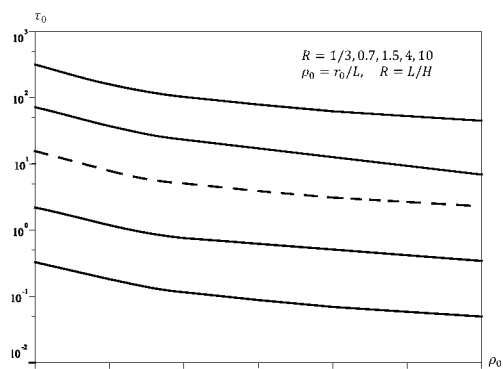
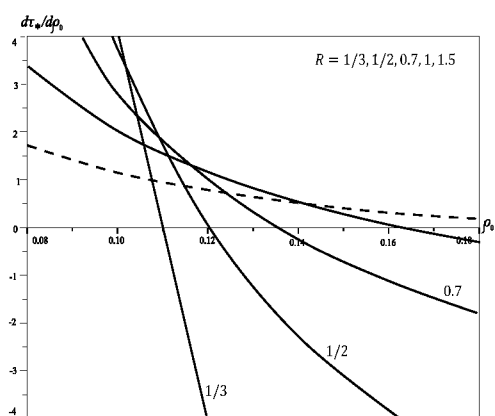
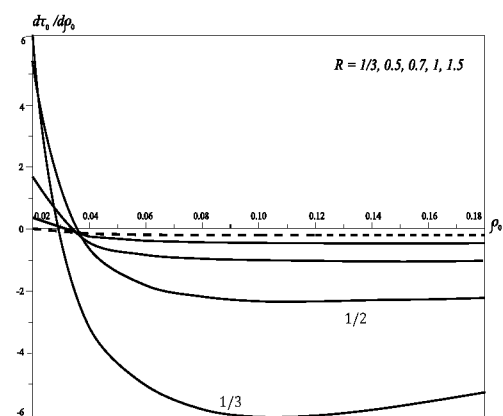


Рис. 7.4. Время запаздывания.

Рис. 7.5. Скорость изменения τ_* .Рис. 7.6. Скорость изменения τ_0 .

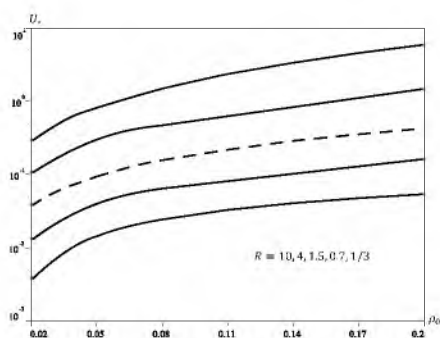
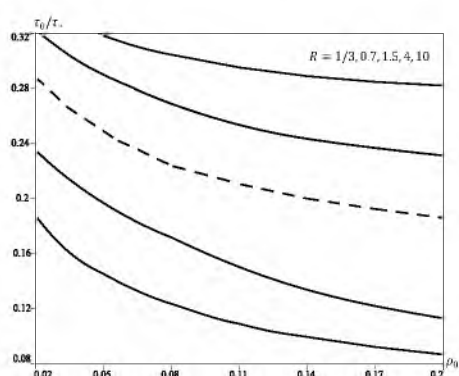
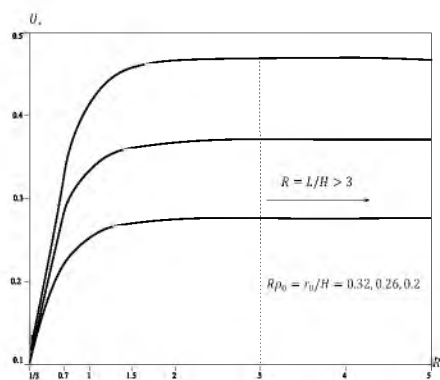
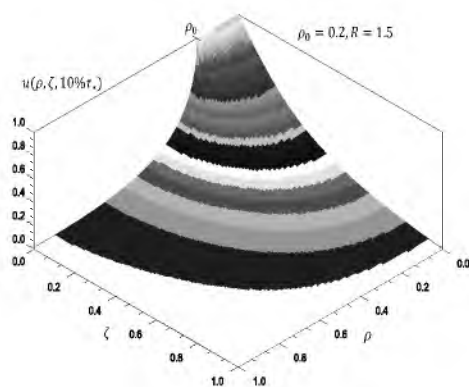
Рис. 7.7. Стационар U .

Рис. 7.8. Доля запаздывания.

Рис. 7.9. Стационар, $R\rho_0 = \text{const.}$ Рис. 7.10. Концентрация, $\tau = 0.1\tau_*$.

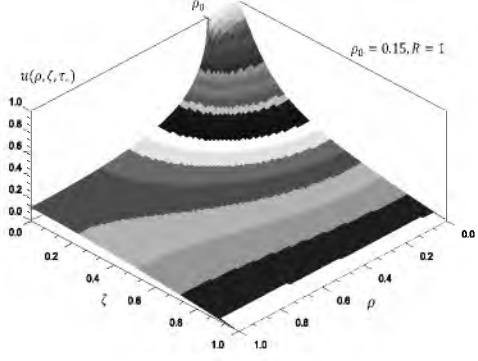
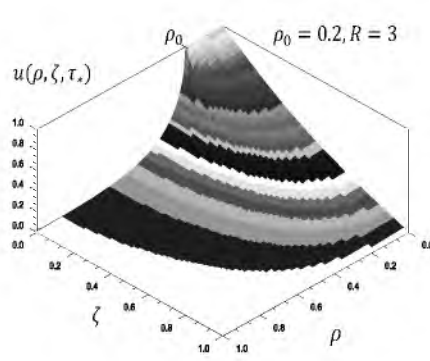


Рис. 7.11. Стационар: $\rho_0 = 0.2, R = 3$. Рис. 7.12. Стационар: $\rho_0 = 0.15, R = 1$.

7.4. Модель с объемной десорбцией

Перейдем к модели, учитывающей динамику поверхностных процессов. В силу ограниченной информативности эксперимента не будем излишне детализировать многостадийный процесс водородопроницаемости — учитываем лишь интегральные характеристики.

Вместо граничных условий (7.2), (7.4) используем

$$\mu s p - b c^2(t, r, 0) = -D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad r \in [0, r_0], \quad (7.20)$$

$$b c^2(t, r, H) = -D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=H}, \quad r \in [0, L], \quad (7.21)$$

$$J(t) = \int_0^L b c^2(t, r, H) 2\pi r dr.$$

Здесь b — коэффициент объемной десорбции (эффективной рекомбинации [68, 96]), μ — кинетическая константа, p — давление молекулярного водорода, s — коэффициент прилипания водорода к поверхности. В рамках кинетической теории газов μp — плотность потока частиц (в данном случае молекул), соударяющихся с поверхностью. Но лишь малая часть атомов H («налетающих» в форме молекул H_2) окажется растворенными в образце ($s \ll 1$). Формально коэффициент s обобщенно отражает многостадийный процесс адсорбции, диссоциации молекул H_2 на атомы и

растворения. В контексте обратных задач параметрической идентификации модели такая детализация — в случае необходимости. Дополнительно можно учесть различие входной и выходной поверхностей: $b = b_1$ при $z = 0$ и $b = b_2$ при $z = H$ (см. асимптотику в [168]). Сложнее учесть образование и распад гидридных фаз, если эти процессы существенны. Здесь ограничиваемся условиями, при которых материал относительно однороден. На выходе перегородки производится вакуумирование, поэтому ресорбцией (слагаемым $\mu s_2 p_2$) в (7.21) пренебрегаем. Подсчет выходного десорбционного потока ведем в атомах ($|J| = 1/c$). В равновесии условие (7.20) ($\partial_z c = 0$) переходит в $\mu s p = b \bar{c}^2$, т. е. в закон Сиверта $\bar{c} \propto \sqrt{p}$.

Граничные условия (7.20), (7.21) имеют смысл баланса потоков: $\mu s p$ — плотность входного потока атомов водорода; $b c^2$ — плотность десорбции (обобщенный процесс, включающий выход атомов на поверхность и рекомбинацию в молекулы); $-D \partial_z c$ — плотность диффузионного потока в объем (из объема). Полагаем температуру постоянной, но технически несложно модифицировать вычислительный алгоритм в условиях $T = T(t)$, используя аррениусовские зависимости, например, $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ (R — универсальная газовая постоянная, E — энергия активации). Предполагается, что нагрев достаточно медленный, чтобы считать его равномерным при сохранении закона Фика с поправкой $D = D(t) \equiv D(T(t))$. Кинетическая константа μ слабо зависит от температуры ($\mu \propto 1/\sqrt{T}$), эту зависимость формально можно включить в $s(T)$. В расчетах использовалось значение $\mu \sim 1.46 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ Торр}^{-1}$.

Численным моделированием можно оценить, насколько быстро по сравнению с временем t_* (установления выходного потока) происходит установление концентрации под дефектом защитного покрытия и насколько $c(t_*, r, 0)$ отличается от равновесного уровня \bar{c} . Кроме того, интерес представляет информация о чувствительности $J(t)$ к вариациям коэффициента диффузии и поверхностных процессов («производные» по D , b , s).

Перейдем к изложению модификации базового алгоритма.

Метод встречных прогонок

Рассмотрим переход с $(k + 1/2)$ -го слоя на $(k + 1)$ -й. Усложнение алгоритма вызвано главным образом нахождением граничных концентраций $c_{i,0}$ ($i \leq i_0$), c_{i,N_2} . Разностные соотношения в объеме остаются прежними. Для трехточечных разностных уравнений (7.14), (7.17), ориентируясь на идею метода встречных прогонок, будем искать приближенные значения

концентрации в следующем виде ($1 \leq i \leq i_0$, $k \geq 0$):

$$\begin{aligned}\hat{c}_{i,j} &= \alpha_{i,j+1} \hat{c}_{i,j+1} + \beta_{i,j+1} + \gamma_{i,j+1} \hat{c}_{i,0}, \quad 0 \leq j < N_2; \\ \hat{c}_{i,j} &= \hat{\alpha}_{i,j-1} \hat{c}_{i,j-1} + \hat{\beta}_{i,j-1} + \hat{\gamma}_{i,j-1} \hat{c}_{i,N_2}, \quad 0 < j \leq N_2.\end{aligned}$$

Прогоночные коэффициенты:

$$\begin{aligned}\alpha_{i,j+1} &= (G - \alpha_{i,j})^{-1}, & \hat{\alpha}_{i,j-1} &= \alpha_{i,N_2-(j-1)}, \\ \beta_{i,j+1} &= (\beta_{i,j} + \bar{F}_{i,j})\alpha_{i,j+1}, & \hat{\beta}_{i,j-1} &= (\hat{\beta}_{i,j} + \bar{F}_{i,j})\hat{\alpha}_{i,j-1}, \\ \gamma_{i,j+1} &= \gamma_{i,j}\alpha_{i,j+1}, & \hat{\gamma}_{i,j-1} &= \gamma_{i,N_2-(j-1)}.\end{aligned}$$

Выбранная вариация метода прогонки позволяет сразу определить начальные прогоночные коэффициенты: $\alpha_{i,1} = \beta_{i,1} = \hat{\beta}_{i,N_2-1} = 0$, $\gamma_{i,1} = 1$.

В обозначениях $\Delta = \alpha_{i,N_2-1} - 4$,

$$\begin{aligned}\mathbb{A} &= 3 + \alpha_{i,N_2} \Delta, & \mathbb{B} &= \beta_{i,N_2-1} + \beta_{i,N_2} \Delta, \\ \hat{\mathbb{B}} &= \hat{\beta}_{i,1} + \hat{\beta}_{i,0} \Delta, & \mathbb{G} &= \gamma_{i,N_2-1} + \gamma_{i,N_2} \Delta\end{aligned}$$

получаем аппроксимацию условий (7.20), (7.21) с точностью до $O(h_z^2)$:

$$\begin{cases} 2h_z D^{-1} b \hat{c}_{i,0}^2 + \mathbb{A} \hat{c}_{i,0} + \mathbb{G} \hat{c}_{i,N_2} + \hat{\mathbb{B}} - 2h_z D^{-1} \mu sp = 0, \\ 2h_z D^{-1} b \hat{c}_{i,N_2}^2 + \mathbb{A} \hat{c}_{i,N_2} + \mathbb{G} \hat{c}_{i,0} + \mathbb{B} = 0. \end{cases}$$

Система уравнений имеет единственное решение $\hat{c}_{i,0} > 0$, $\hat{c}_{i,N_2} > 0$, по крайней мере, при малых $h_r \sim h_z$ (сравнимых по порядку).

Осталось получить значения $\hat{c}_{i,j}$ при $i = 0$, $i > i_0$, $0 \leq j \leq N_2$. Изменения коснутся границы $z = H$. В объеме выполняется разностное уравнение (7.17). Как и в диффузионной модели, прогоночные коэффициенты определяются формулами (7.19). Модификация появляется после выполнения прямого хода прогонки. Для нахождения \hat{c}_{i,N_2} аппроксимируем (7.21) с точностью до $O(h_z^2)$ ($f'_2 \approx [f_0 - 4f_1 + 3f_2]/[2h]$) и используем (7.18):

$$2h_z b D^{-1} \hat{c}_{i,N_2}^2 + \mathbb{A} \hat{c}_{i,N_2} + \mathbb{B} = 0, \quad i_0 < i < N_1.$$

При малых $h_r \sim h_z$ корни квадратного уравнения имеют разные знаки, по физическому смыслу выбираем положительный. Далее в соответствии с граничными условиями $\partial_r c|_{0,L} = 0$ (их аппроксимациями на трехточечном шаблоне) определяем значения $\hat{c}_{i,j}$ ($i = 0$ и $i = N_1$, $0 \leq j \leq N_2$).

При переходе с k -го на $(k + 1/2)$ -й слой по t граничные значения $\bar{c}_{i,0}$, \bar{c}_{i,N_2} ($0 \leq i \leq N_1$) вычисляются как положительные корни квадратных уравнений, полученных после подстановки в (7.20), (7.21) приближений

$$\partial_z \bar{c}|_{z=0} \approx \frac{-\bar{c}_{i,2} + 4\bar{c}_{i,1} - 3\bar{c}_{i,0}}{2h_z}, \quad \partial_z \bar{c}|_H \approx \frac{\bar{c}_{i,N_2-2} - 4\bar{c}_{i,N_2-1} + 3\bar{c}_{i,N_2}}{2h_z}. \quad (7.22)$$

Здесь $\bar{c}_{i,1}$, $\bar{c}_{i,2}$, \bar{c}_{i,N_2-1} , \bar{c}_{i,N_2-2} известны по результатам прогонки по r . Значения $\bar{c}_{i,j}$ ($0 < j < N_2$) находятся из соотношений, указанных в пункте 7.2. В объеме и на границах $r = 0$, $r = L$ все остается как в базовой модели.

Итерационный метод

На $(k + 1)$ -м слое по времени аппроксимируем производную $\partial_z c(t_{k+1}, r, 0) \approx [-3\hat{c}_{i,0} + 4\hat{c}_{i,1} - \hat{c}_{i,2}]/[2h_z]$. Подставляя в граничное условие (7.20) при $z = 0$, находим $\hat{c}_{i,0} = f_0(\hat{c}_{i,1}, \hat{c}_{i,2})$ как положительный корень квадратного уравнения. Аналогичным образом определяем $\hat{c}_{i,N_2} = f_{N_2}(\hat{c}_{i,N_2-1}, \hat{c}_{i,N_2-2})$ как положительный корень квадратного уравнения, аппроксимирующего условие (7.21) ($z = H$). Значения $\hat{c}_{i,1}$, $\hat{c}_{i,2}$, \hat{c}_{i,N_2-1} , \hat{c}_{i,N_2-2} предварительно подсчитываются по явной разностной схеме, аппроксимирующей уравнение диффузии (7.1). Использовался стандартный явный двухслойный четырехточечный шаблон. С текущими $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} решаем методом прогонки по переменной z трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{c}_{i,1}$, $\hat{c}_{i,2}$, \hat{c}_{i,N_2-1} , \hat{c}_{i,N_2-2} (и остальные значения $\hat{c}_{i,j}$ для $j = 3, \dots, N_2 - 3$, $i = 0, \dots, i_0$). Снова решаем квадратные уравнения относительно $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} и повторяем вычисления до установления граничных значений (обычно 2–3 итерации). Нахождение $\hat{c}_{i,j}$ при $i > i_0$ описано выше. Затем переходим к следующему слою по времени.

Численные эксперименты

Перейдем к безразмерным переменным:

$$u = \frac{c}{c_0}, \quad \rho = \frac{r}{L}, \quad \zeta = \frac{z}{H}, \quad \tau = \frac{D}{L^2}t, \quad R = \frac{L}{H}, \quad \rho_0 = \frac{r_0}{L}.$$

В качестве нормирующей концентрации c_0 можно взять установившуюся концентрацию $c_0 < \bar{c}$ при $\rho_0 = 1$. Но, имея в виду обширный «равновесный» справочный материал по металлам и сплавам, примем $c_0 = \bar{c}$ ($u \leq 1$). В рамках модели $\bar{c} = \sqrt{\mu sp/b}$.

Условия (7.20), (7.21) запишутся в форме

$$\hat{p} - \hat{b}u^2(\tau, \rho, 0) = -\frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0}, \quad \rho \in [0, \rho_0], \quad (7.23)$$

$$\hat{b}u^2(\tau, \rho, 1) = -\frac{\partial u}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1}, \quad \rho \in [0, 1], \quad (7.24)$$

$$\hat{b} \equiv \frac{bc_0H}{D}, \quad \hat{p} \equiv \hat{\mu}sp, \quad \hat{\mu} \equiv \frac{\mu H}{Dc_0}, \quad c_0 = \bar{c}.$$

Давление p молекулярного водорода на входной стороне постоянно. Коэффициент \hat{b} равен отношению $b\bar{c}^2$ (плотность десорбции, когда локально устанавливается практически равновесная концентрация \bar{c}) к $D\bar{c}/H$ (плотность проникающего потока в диффузионном режиме, когда $c|_H = 0$, $\rho_0 = 1$, $t \geq t_*$). На величину $D\bar{c}/H$ нормируется и входной поток (μsp). Поскольку в равновесии выполняется $\mu sp = b\bar{c}^2$, то $\hat{b} = \hat{p}$. Обозначим этот параметр через W . В принятой модели

$$W = HbD^{-1}S\sqrt{p} \quad (H\sqrt{p}FD^{-1} = L\sqrt{p}F[RD]^{-1}),$$

где $F \equiv \sqrt{b\mu s}$, $S \equiv \sqrt{\mu s/b}$ — растворимость ($\bar{c} = S\sqrt{p}$).

В отсутствие покрытия ($\rho_0 = 1$), параметр W называется транспортным [68]: при $W \gg 1$ лимитирует диффузия (diffusion limited regime — DLR), а асимптотическое условие $W \ll 1$ соответствует SLR (surface limited regime). Промежуточная область оценивается в пределах $W \in (10^{-2}, 10^4)$. В рассматриваемой задаче при наличии защитного покрытия ($\rho_0 < 1$) независимых параметров три: R , ρ_0 , W . Величина R^2 играет роль «коэффициента диффузии» по ζ , а W параметризует левые части граничных условий (7.23), (7.24): $W[1 - u^2(\tau, \rho, 0)]$, $Wu^2(\tau, \rho, 1)$, $u \in (0, 1)$.

Формально при $u = 1$ прекращается поглощение водорода образцом. Концентрация c меньше равновесной \bar{c} из-за вакуумирования, в граничном условии (7.24) пренебрегаем десорбцией. Когда $u \approx 1$ и $\partial_\zeta u \approx 0$ на входе ($z = 0$) «диффузионный» поток $-R^2\partial_\zeta u$ может оказаться значительным за счет $R \gg 1$. Если же значение R фиксировано (исключая варианты $R \ll 1$, $R \gg 1$ — практически отсутствие проницаемости, бесконечная пластина), то остается соответствие асимптотик $W \rightarrow 0$, $W \rightarrow +\infty$ условиям SLR, DLR. Заметим, что малому значению W (за счет $bs \ll 1$) может соответствовать большая растворимость ($S \propto \sqrt{s/b}$).

При численном моделировании для определенности ориентируемся на следующие диапазоны параметров:

$$p \in [0.1, 10] \text{ Торр}, \quad H \in [0.01, 0.5] \text{ см}, \quad D \in [10^{-8}, 10^{-5}] \text{ см}^2\text{с}^{-1},$$

$$s \in [10^{-8}, 10^{-3}], \quad b \in [10^{-25}, 10^{-14}] \text{ см}^4\text{с}^{-1} \quad (L = RH, \quad \bar{c} = \sqrt{\mu spb^{-1}}).$$

В безразмерных переменных

$$J(t) = \int_0^L bc^2(t, r, H) 2\pi r dr = \frac{D\bar{c}}{H} \pi L^2 V(\tau), \quad V(\tau) \equiv 2 \int_0^1 \hat{b} u^2(\tau, \rho, 1) \rho d\rho.$$

Величина V формально имеет смысл доли проникающего потока от значения $D\bar{c}H^{-1}\pi L^2$ стационарного потока в случае отсутствия защитного покрытия ($r_0 = L$) и $c = \bar{c}$ ($z = 0$), $c = 0$ ($z = H$).

В безразмерной задаче входными параметрами являются R , ρ_0 , \hat{b} . В качестве критерия останова примем условие

$$\left\{ \ddot{V}(\tau_n) < 0 \right\} \wedge \left\{ \frac{1}{X} \cdot \frac{V(\tau_n) - V(\tau_{n-\bar{n}})}{\tau_n - \tau_{n-\bar{n}}} < \varepsilon \right\}.$$

Здесь разность $\tau_n - \tau_{n-\bar{n}}$ соответствует по порядку 10 мин. реального времени t , $\varepsilon = 10^{-3}$. Для задачи с объемной десорбцией нормирующая величина $V_*|_{\rho_0=1}$ равна X , где X — решение уравнения

$$(\sqrt{\hat{p} - X} - \hat{b}^{1/2} X)^2 = X.$$

Действительно, полагая в уравнении диффузии производную по времени равной нулю, из краевых условий (7.23) и (7.24) при $\rho_0 = 1$ получаем указанное соотношение для величины $X = -\partial_\zeta u$ ($\tau = \tau_*$), которая равна $\max V(\tau_*) = V_*$ ($\rho_0 = 1$). Более подробно, значение нормировки X находим следующим образом. При $\rho_0 = 1$ стационарное распределение линейно: $u_*(\zeta) = A\zeta + B$ ($\partial_t u = 0$, $\partial_\rho u = 0 \Rightarrow \partial_z^2 = 0$). В силу (7.24) и определения $V(\tau)$ имеем $V_* = -\partial_\zeta u_* = -A$. Граничные условия при $\rho_0 = 1$, $\tau \geq \tau_*$ дают $\hat{p} - \hat{b}B^2 = V_*$, $\hat{b}[-V_* + B]^2 = V_*$. Исключая B , получаем уравнение $(\sqrt{\hat{p} - V_*} - \hat{b}^{1/2} V_*)^2 = V_*$, имеющее единственное решение $V_* = X \in (0, 1)$ ($B = u_*(0) < 1$, $u_*(1) > 0 \Rightarrow V_* = -A < B < 1$).

Перейдем к результатам вычислительных экспериментов. Разностная схема излагалась в физических терминах, но при необходимости её (не только результаты) можно переписать в принятых безразмерных единицах.

На рис. 7.13, 7.14 показано влияние геометрических характеристик образца — размеров дефекта и перегородки на выходные параметры эксперимента. Очередность перечисления значений соответствует убыванию максимумов. В расчетах использовались следующие значения параметров модели: $b = 10^{-24}$ см⁴/с, $H = 0.1$ см, $D = 10^{-6}$ см²/с, $s = 10^{-8}$, $p = 10$ Торр. При этом $t = L^2 D^{-1} \tau = R^2 H^2 D^{-1} \tau \Rightarrow \tau = t/[10^4 R^2]$.

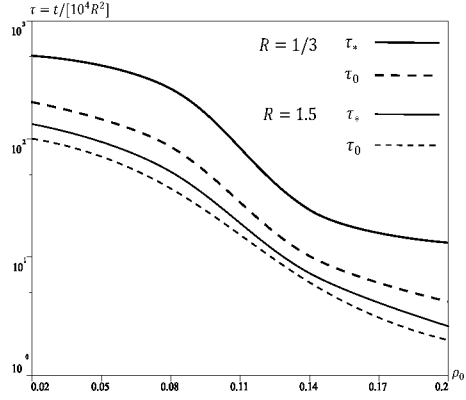
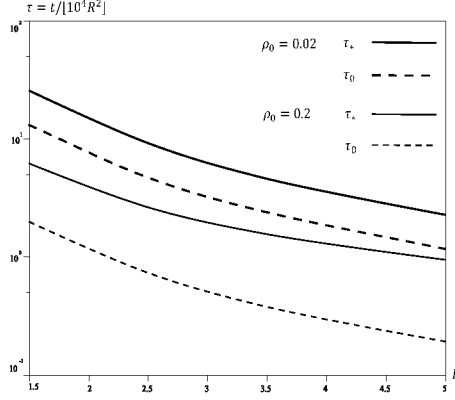


Рис. 7.13. Установление, запаздывание. Рис. 7.14. Установление, запаздывание.

7.5. Модель с поверхностной десорбцией

Вместо условий (7.2), (7.4) используем

$$\frac{\partial q_0}{\partial t} = \mu s p - b q_0^2(t, r) + D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_0, \quad r \in [0, r_0], \quad (7.25)$$

$$\frac{\partial q_H}{\partial t} = -b q_H^2(t, r) - D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=H}, \quad r \in [0, L], \quad (7.26)$$

$$c(t, r, 0) = g q_0(t, r), \quad c(t, r, H) = g q_H(t, r),$$

$$q_0 = q_H = 0 \quad (t = 0), \quad J(t) = \int_0^L b q_H^2(t, r) 2\pi r dr.$$

Здесь q_0 , q_H — поверхностные концентрации на входной и выходной поверхности, $[q] = 1/\text{см}^2$; g — коэффициент соответствия концентраций атомов водорода в приповерхностном объеме и на поверхности (коэффициент быстрого растворения, $[g] = 1/\text{см}$); b — коэффициент поверхностной десорбции, $[b] = \text{см}^2/\text{с}$. Зависимость параметров диффузии и десорбции от температуры T считаем аррениусовской: $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$, $b = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$. При необходимости допустимы другие зависимости. Температурную зависимость μ формально учтем в коэффициенте $s(T)$. Далее это непринципиально, поскольку в течение эксперимента методом проницаемости температура постоянна.

Смысл s без уточнения стадий: μsp — плотность потока атомов водорода, оказавшихся на поверхности в подвижном состоянии. Граничные условия (7.25), (7.26): дисбаланс потоков адсорбции, десорбции и диффузии идет на накопление атомов водорода на поверхности. Вакуумная система достаточно мощная, чтобы пренебречь ресорбцией на выходе (в (7.26)). Более точная модель «поверхность-объем»:

$$k^+(T)c_{0,H}[1 - q_{0,H}q_{\max}^{-1}] - k^-(T)[1 - c_{0,H}c_{\max}^{-1}] = \mp D(T)\partial_z c|_{0,H}.$$

Потоки выхода на поверхность из объема и растворения пропорциональны концентрациям с учетом «свободных мест». Но когда диффузия значительно медленнее (не низкие температуры) и концентрации малы, получаем условие относительно быстрой растворимости $c_{0,H} = gq_{0,H}$, где $g = k^-/k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k-} \approx E_{k+}$), то параметр g слабо зависит от T . Поверхностная концентрация и приповерхностная объемная пропорционально «отслеживают» друг друга. Динамические граничные условия (7.25), (7.26) позволяют учесть и оценить эффект накопления атомов водорода на поверхности. Такие условия согласованы в классическом смысле с нулевыми начальными данными $c(0, r, z) = 0$ (при $t \rightarrow +0$). Но следует иметь в виду, что, вообще говоря, $\partial_t q_0(0, r) = \mu sp \gg 1$ (в зависимости от материала, температуры и давления напуска).

Иерархия моделей заключается в том, что при незначительном накоплении на поверхности ($\partial_t q_{0,H}$) получаем граничные условия (7.20), (7.21). Значения поверхностного и объемного коэффициентов десорбции (обозначаем одним символом и различаем по контексту), подразумеваются согласованными: $b_{surf} = g^2 b_{vol}$ ($bq^2 = bc^2$, $c = gq$).

Вычислительный алгоритм

Метод встречных прогонок. Остановимся на вычислении приповерхностных концентраций $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} , $i \leq i_0$. Чтобы сохранить порядок аппроксимации $O(\tau^2 + h_z^2)$, для условий (7.25), (7.26) используем схему с весами

$$\begin{aligned} \frac{\hat{c}_{i,0} - c_{i,0}}{g\tau} &= \sigma \left[\mu sp - b(\hat{c}_{i,0}g^{-1})^2 + D\partial_z \hat{c}_{i,0} \right] + \\ &+ (1 - \sigma) \left[\mu sp - b(c_{i,0}g^{-1})^2 + D\partial_z c_{i,0} \right], \\ \frac{\hat{c}_{i,N_2} - c_{i,N_2}}{g\tau} &= \sigma \left[-b(\hat{c}_{i,N_2}g^{-1})^2 - D\partial_z \hat{c}_{i,N_2} \right] + \\ &+ (1 - \sigma) \left[-b(c_{i,N_2}g^{-1})^2 - D\partial_z c_{i,N_2} \right], \end{aligned}$$

полагая $\sigma = 1/2$. Здесь τ — шаг по времени t ; производные $\partial_z c_{i,0}$, $\partial_z c_{i,N_2}$ аппроксимируются выражениями, аналогичными (7.22). Как и в модификации модели для объемной десорбции (сохраняя обозначения \mathbb{A} , \mathbb{B} , $\hat{\mathbb{B}}$, \mathbb{G}), нахождение $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} сводится к решению системы квадратных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,0}^2 + \left(\frac{D\mathbb{A}}{2h_z} + \frac{2}{g\tau} \right) \hat{c}_{i,0} + \frac{D\mathbb{G}}{2h_z} \hat{c}_{i,N_2} + \frac{D\hat{\mathbb{B}}}{2h_z} + C_1 = 0 \\ \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,N_2}^2 + \left(\frac{D\mathbb{A}}{2h_z} + \frac{2}{g\tau} \right) \hat{c}_{i,N_2} + \frac{D\mathbb{G}}{2h_z} \hat{c}_{i,0} + \frac{D\mathbb{B}}{2h_z} + C_2 = 0, \end{cases}$$

$$C_1 \equiv \frac{b}{g^2} c_{i,0}^2 - \frac{2}{g\tau} c_{i,0} - D\partial_z c_{i,0} - 2\mu sp, \quad C_2 \equiv \frac{b}{g^2} c_{i,N_2}^2 - \frac{2}{g\tau} c_{i,N_2} + D\partial_z c_{i,N_2}.$$

Итерационный метод. Для граничных условий (7.25), (7.26) используется схема с весами ($\sigma = 1/2$, порядок аппроксимации $O(\tau^2 + h_z^2)$):

$$\frac{\hat{c}_{i,0} - \bar{c}_{i,0}}{0.5\tau g} = \frac{1}{2} \left[\mu sp - b \left(\frac{\hat{c}_{i,0}}{g} \right)^2 + D\partial_z \hat{c}_{i,0} \right] + \frac{1}{2} \left[\mu sp - b \left(\frac{\bar{c}_{i,0}}{g} \right)^2 + D\partial_z \bar{c}_{i,0} \right],$$

$$\frac{\hat{c}_{i,N_2} - \bar{c}_{i,N_2}}{0.5\tau g} = \frac{1}{2} \left[-b \left(\frac{\hat{c}_{i,N_2}}{g} \right)^2 - D\partial_z \hat{c}_{i,N_2} \right] + \frac{1}{2} \left[-b \left(\frac{\bar{c}_{i,N_2}}{g} \right)^2 - D\partial_z \bar{c}_{i,N_2} \right].$$

Граничные значения $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} ($i \leq i_0$) определяются как положительные корни квадратных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,0}^2 + \left(\frac{3D}{2h_z} + \frac{4}{g\tau} \right) \hat{c}_{i,0} + C_1 &= 0, \\ \frac{b}{g^2} \hat{c}_{i,N_2}^2 + \left(\frac{3D}{2h_z} + \frac{4}{g\tau} \right) \hat{c}_{i,N_2} + C_2 &= 0, \\ C_1 &\equiv \frac{D}{2h_z} (\hat{c}_{i,2} - 4\hat{c}_{i,1}) + \frac{b}{g^2} \bar{c}_{i,0}^2 - \frac{4}{g\tau} \bar{c}_{i,0} - D\partial_z \bar{c}_{i,0} - 2\mu sp, \\ C_2 &\equiv \frac{D}{2h_z} (\hat{c}_{i,N_2-2} - 4\hat{c}_{i,N_2-1}) + \frac{b}{g^2} \bar{c}_{i,N_2}^2 + D\partial_z \bar{c}_{i,N_2} - \frac{4}{g\tau} \bar{c}_{i,N_2}. \end{aligned}$$

В выражениях, аналогичных (7.22), значения $\hat{c}_{i,\{1,2\}}$, $\hat{c}_{i,\{N_2-1,N_2-2\}}$ предварительно подсчитываются по явной разностной схеме, аппроксимирующей уравнение диффузии (7.1). С текущими $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} решаем методом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения $\hat{c}_{i,\{1,2\}}$, $\hat{c}_{i,\{N_2-1,N_2-2\}}$ (и остальные значения

$\hat{c}_{i,j}$, $j = 3, \dots, N_2 - 3$, $i = 0, \dots, i_0$). Снова решаем квадратные уравнения относительно $\hat{c}_{i,0}$, \hat{c}_{i,N_2} и повторяем вычисления до установления граничных значений (обычно 2–3 итерации). Для нахождения граничной концентрации \hat{c}_{i,N_2} при $i > i_0$ аппроксимируем (7.26) с точностью до $O(\tau^2 + h_z^2)$ и используем прогоночные коэффициенты, найденные прямой проголкой при использовании условия (7.3):

$$bg^{-2}\hat{c}_{i,N_2}^2 + [D(2h_z)^{-1}\mathbb{A} + 2(\tau g)^{-1}]\hat{c}_{i,N_2} + \mathbb{B} = 0,$$

$$\mathbb{A} \equiv 3 + \alpha_{i,N_2}\Delta, \quad \Delta \equiv \alpha_{i,N_2-1} - 4,$$

$$\mathbb{B} \equiv -2\bar{c}_{i,N_2}(\tau g)^{-1} + D(\beta_{i,N_2-1} + \beta_{i,N_2}\Delta)(2h_z)^{-1}.$$

При малых h_z , τ корни квадратного уравнения разных знаков, выбираем положительный. Вычисленные значения $c_z(t, r, H)$ в модели (7.1)–(7.5); концентрация $c(t, r, H)$ в случае граничных условий (7.23), (7.24); поверхностная концентрация $q_H(t, r)$ для модификации модели (7.25), (7.26) дают возможность приближенно вычислить проникающий поток $J(t)$.

Численные эксперименты

Можно перейти к безразмерной задаче, как это делалось выше. Но появление дополнительного параметра g уже не уменьшает число независимых числовых характеристик водородопроницаемости. К тому же, становится труднее «вернуться» к закономерностям, наблюдаемым в реальном эксперименте. Поэтому здесь проиллюстрируем модель в физических единицах измерений, акцентируя внимание на степени влияния параметров поверхностных процессов на выходной поток («производные» J по b, g, s). За оценку транспортного параметра целесообразно принять величину

$$W = \frac{H}{D} b_{vol} \bar{c} = \frac{H}{Dg^2} b \bar{c} = \frac{H}{Dg} \sqrt{\mu s p b} \quad (\bar{c} = g \sqrt{\mu s p b^{-1}}, \rho_0 = 1).$$

Для представленных вычислительных экспериментов (рис. 7.15–7.18) фиксированы следующие геометрические значения: $L = 1$ см, $H = 1/3$ см, $r_0 = 0.1$ см. Отметим, что поток падает с ростом коэффициента b в силу того, что на входе десорбция в большей степени влияет на водородопроницаемость (уменьшается и равновесный уровень концентрации \bar{c}).

На рис. 7.18 интересно проследить за следующим эффектом. С ростом коэффициента D ($10^{-7} \rightarrow 10^{-5}$) время t_* выхода на стационарный режим проницаемости монотонно уменьшается. При этом стационарный уровень J_* сначала растет, а затем падает: с увеличением D атомы водорода быстрее достигают боковой изолированной поверхности, «отражаются» и повышают концентрацию, уменьшая градиент ($|\partial_z c|$) и диффузионный поток.

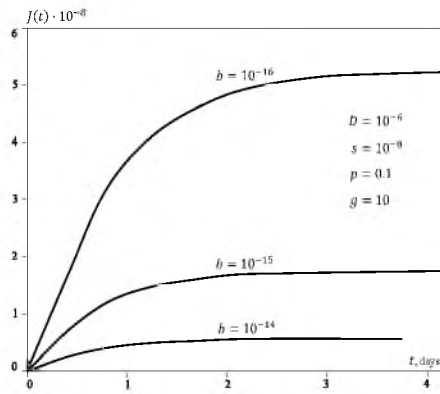


Рис. 7.15. Влияние десорбции.

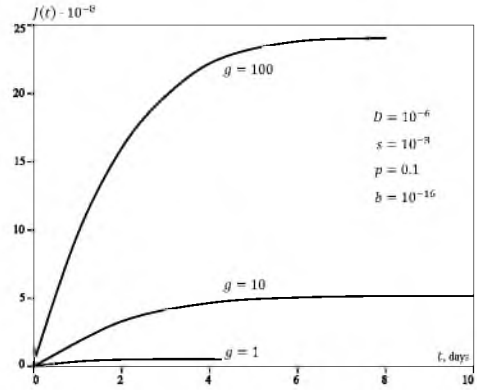


Рис. 7.16. Влияние растворения.

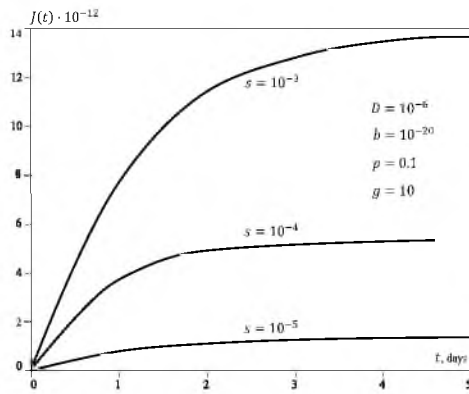


Рис. 7.17. Влияние прилипания.

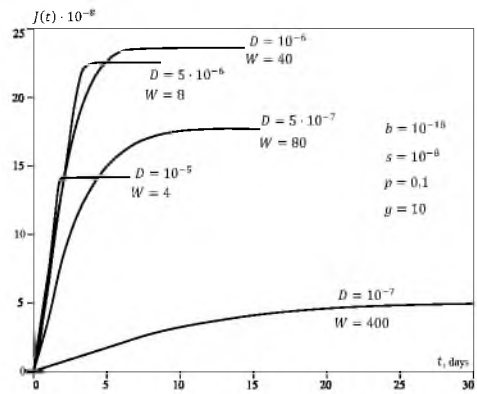


Рис. 7.18. Влияние диффузии.

Глава IV

Задачи со свободными границами

В контексте задач водородной энергетики интерес к гидридам вызван в основном следующими причинами. Во-первых, гидриды способны аккумулировать большое количество водорода за счет высокой эффективности химических связей. Во-вторых, это относительно безопасный способ хранения и транспортировки по сравнению с баллонами высокого давления и криогенными системами. Для примера: автомобильный аккумулятор водорода представляет собой бак, заполненный порошкообразным гидридом. По мере нагрева происходит разложение гидрида с выделением газообразного энергоносителя. Проблема в том, что пока не найден «конкурентоспособный» материал, который аккумулировал бы большое количество водорода. Впрочем, если в конкретных условиях экологические требования выходят на первый план, то перспективы водородных двигателей несомненны.

Требуется эффективного решения и проблема заправки: при гидрировании под большим давлением происходит интенсивное тепловыделение, что инициирует обратную реакцию разложения. Моделирование формирования гидридов — самостоятельная задача. В главе остановимся на математических моделях дегидрирования в контексте экспериментального метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Вычислительные эксперименты позволяют «просканировать» широкий диапазон параметров и условий эксплуатации материала, выявляя лимитирующие факторы. Актуальны задачи управления законом нагрева и параметрами кинетики дегидрирования. Нас будет интересовать не «элементарная» задача для частицы гидрида, а именно бак с огромным числом частиц порошка различных размеров. С практической точки зрения необходимо выделить основные лимитирующие факторы, не злоупотребляя большим количеством неизвестных априори параметров модели. Экспериментальные данные по металлгидридным системам весьма противоречивы, так как параметры взаимодействия металлов с водородом существенно зависят от содержания примесей, структуры, состояния поверхности, методики эксперимента [23].

Модели основаны на «аксиоме», что масса порошка при дегидрировании выделяет водород с такой же усредненной кинетикой, как большое количество шарообразных крупных частиц (с распределением по радиусу) с растущей коркой новой фазы и уменьшающимся гидридным ядром.

1. МОДЕЛИ С ПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕЙ И БЫСТРОЙ ДИФУЗИЕЙ

Образец порошкообразного гидрида металла (сплава, интерметаллида) помещают в камеру с последующим постоянным вакуумированием и относительно медленным нагревом. По регистрируемому с помощью масс-спектрометра десорбционному потоку водорода судят о характеристиках дегидрирования. Равновесные закономерности достаточно хорошо изучены (РТС-диаграммы). Возрастающий интерес вызывает кинетика. Соответствующая библиография имеется, например, в [145], где представлена достаточно общая распределенная модель ТДС-дегидрирования. В качестве моделируемого объекта для определенности остановимся на материале из статьи [147], послужившей отправной точкой излагаемых результатов, частично опубликованных в [132–135, 159, 160, 162–164, 169]. Материал (гидрид эрбия) удобен тем, что позволяет идентифицировать модели как для низкотемпературной фазы, так и для высокотемпературной. Когда диффузия быстрая, допустимо описание динамики дегидрирования в терминах обыкновенных дифференциальных уравнений. Решение обратных задач параметрической идентификации распределенных систем (с уравнениями диффузии в α , β -фазах) — труднообозримая проблема. Параметры упрощенных моделей служат начальными приближениями. В последующих рассуждениях моделируется общая динамика дегидрирования, поэтому физико-химическую терминологию используем в минимальном объеме. По поводу моделирования механических свойств (связанных с охрупчиванием) и гидридообразования см., например, [148, 149, 166].

Схематично фазовая диаграмма (РТС-диаграмма) и ТДС-спектр дегидрирования при монотонном нагреве образца материала (обычно используется линейный нагрев $T(t) = T_0 + vt$) представлены на рис. 1.1, 1.2. Отражены лишь общие закономерности, отличия (порой существенные) указаны в справочной литературе по гидридам металлов [23]. Гидриды металлов обладают существенно различными свойствами. В частности, гидриды могут сохранять металлические свойства или являться солеподобными. Фазовую диаграмму получают исследованием равновесных насыщений: при фиксированных давлении молекулярного водорода и температуре со временем устанавливается равновесная концентрация атомов водорода в образце материала. Если концентрация достаточно велика — это гидрид (β -фаза), иначе — твердый раствор атомарного водорода в металле (α -фаза). Фазовый переход связан с перестройкой кристаллической решетки, образованием химических связей. Почти горизонтальные «полки» соответствуют сосуществованию фаз: дополнительная «порция» давления «расходуется» на увеличение доли β -фазы. Этот процесс при установившемся прежнем

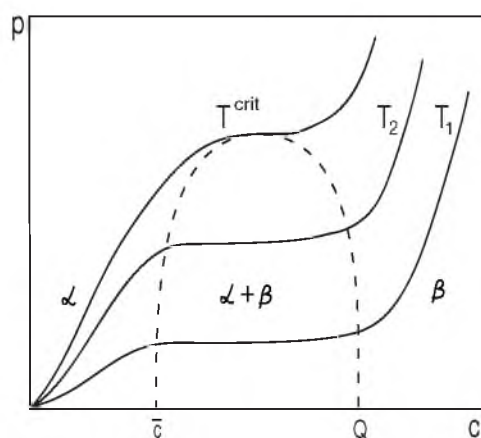


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма.

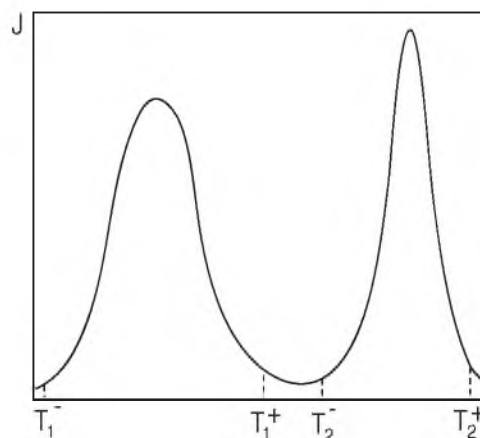


Рис. 1.2. ТДС-спектр.

внешнем давлении соответствует увеличению средней концентрации атомов водорода и сдвигу фазовой точки вправо по горизонтали.

Упомянем проблему гистерезиса [18]: как правило, кривая насыщения $\alpha \rightarrow \beta$ на РТС-диаграмме идет выше обратного перехода $\beta \rightarrow \alpha$. Для одной и той же общей концентрации водорода в образце гидрида (достаточно массивном) на пути $\alpha \rightarrow \beta$ устанавливается равновесие с коркой гидрида, сквозь который диффузия затруднена, а при $\beta \rightarrow \alpha$ внешней является в основном α -фаза. Фактически равновесие устанавливается с различными материалами. Но пока нет общепринятой теории $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гистерезиса.

При математическом моделировании соответствие пар металл-гидрид и (α, β) -фаз условно. Например, цепочке превращений $ErH_3 \rightarrow ErH_2 \rightarrow Er$ при нагреве соответствует два пика ТДС-спектра (как на рис. 1.2). Для низкотемпературного пика β -фаза — это ErH_3 , а α -фаза соответствует раствору атомарного водорода, диффундирующего в ErH_2 . Для второго пика имеем ErH_2 (β) и раствор H в Er (α). На самом деле и целые индексы у H , условны. Формулы дельтонинов содержат целочисленные стехиометрические индексы. У бертоллидов, которые распространены и среди гидридов, немоллекулярная структура и в общем случае дробные стехиометрические индексы в зависимости от условий синтеза. Простор для уточнений и разветвлений обширен. Построение моделей, не претендующих на универсальность, будем вести индуктивно, постепенно усложняя их с учетом дополнительных факторов. Это разумно для разработки алгоритмов параметрической идентификации, которые, как правило, локально сходящиеся.

1.1. Десорбционный пик ТДС-спектра

Многообразие свойств гидридов настолько велико, что нет единого общепризнанного сценария дегидрирования. Для малых частиц возможно появление зародышей новой фазы по всему объему. Здесь для моделирования, по-видимому, подходящим является вероятностный подход. У соответствующей статистической модели своя ниша. Наш объект внимания — поток водорода из большого объема гидридного порошка. Индивидуальная частица (в β -фазе) является «ёжиком», но с учетом огромного их числа целесообразна сферическая аппроксимация с близким к нормальному распределением по радиусу. Мелкие частицы не учитываем, в расчет берем только средние и крупные, в которых сосредоточено основное количество водорода. При медленном нагреве в приповерхностном слое частиц начинают возникать зародыши новой α -фазы. Этому в первую очередь способствуют дефекты физико-химической структуры. Зародыши растут и сливаются в корку α -фазы. По мере дальнейшего нагрева процесс «разгорается» и поток водорода уже сравним с будущим своим максимумом. Именно этот этап нас и интересует с прикладной точки зрения. Дегидрирование сопровождается теплопоглощением, так что ядро относительно крупной частицы не сразу «почувствует» внешний нагрев. По этим соображениям рассматриваем «усредненный» сценарий растущей корки α -фазы и сжимающегося ядра β -фазы. Учет распределения по радиусу является техническим вопросом вычислительного характера. Еще одна важная деталь: в процессе циклического гидрирования/дегидрирования происходит измельчение частиц. Это связано с изменением объема при фазовом переходе. Модель, которая бы объединяла описание физико-химических процессов с механическими явлениями напряжений, деформаций и растрескивания, представляется труднообозримой. Будем иметь в виду уже стабилизовавшиеся размеры частиц, когда напряжения не достигают критических значений.

Начальные предположения. Остановимся на наиболее сложной с математической точки зрения области сосуществования фаз. Всплески десорбции, которые нас в основном и интересуют, связаны с фазовыми переходами. Рассмотрим шар радиуса L , а в нем гидридное ядро радиуса $\rho(t)$ (β -фаза). Шаровой слой толщины $(L - \rho)$ — металл с растворенным водородом (α -фаза). Используют обычно следующие рабочие гипотезы:

- 1) атомы водорода выходят из объема на поверхность (которой придается особое значение) и десорбируются, соединившись в молекулы;
- 2) в силу «пористости» материала десорбция идет непосредственно из объема (из приповерхностного слоя).

В дальнейшем будут рассмотрены оба варианта. Поверхность часто выделяют не только из физических соображений. За счет наличия примесей, окислов фактически имеем покрытие исследуемого материала различными по составу пленками. Зависимость экспериментальных данных от степени измельчения гидрида также является аргументом в пользу существенной роли поверхности. Вторая гипотеза может иметь чисто техническое происхождение, когда многостадийный процесс десорбции описывают одним коэффициентом эффективной рекомбинации в терминах объемной концентрации атомарного водорода. Более подробный анализ обратимого перехода «газ-поверхность-объем» содержится, например, в [68]. С учетом обратных задач оценки параметров для конкретных приложений будем стараться оперировать минимальным набором коэффициентов, воспринимая их как интегральные (эффективные) характеристики без излишнего дробления дегидрирования на промежуточные более элементарные стадии.

Введем обозначения: $c(t)$ — объемная концентрация растворенного водорода (в α -фазе) в момент времени t , Q — концентрация атомов водорода в гидриде (β -фазе), $q(t)$ — поверхностная концентрация. Размерности: $[c, Q] = 1/\text{cm}^3$, $[q] = 1/\text{cm}^2$. С учетом $L \ll 1$, $T \gg 1$ и сферической симметрии в предположении быстрой диффузии в растворе полагаем $c(t, r) = c(t)$.

Динамика нагрева в ТДС-эксперименте реализуется обычно линейной: $T(t) = T_0 + vt$. Скорость v невелика, чтобы прогрев порции порошка был практически равномерным. При необходимости можно определять (оценивать) температуру численно в силу уравнения нагрева излучением: $\dot{T}(t) = \nu(T)(T_e^4 - T^4)$, где T_e — температура капсулы, в которой в режиме вакуумирования находится порошок (см. §6 главы III). Равномерный нагрев, реализуемый в эксперименте по какому-либо закону, учитывается в моделях зависимостью коэффициентов от температуры $T = T(t)$.

Замечание 1. Не обязательно связывать слабую зависимость концентрации $c(t, r)$ от r с высокой температурой. Как правило, химические процессы активируются с ростом температуры значительно быстрее диффузии. Тогда при высокой температуре именно диффузия окажется лимитирующим фактором на фоне поверхностных процессов. Пик ТДС-спектра, соответствующий $c(t, r) \approx c(t)$, назовем десорбционным, выделяя лимитирующий фактор. Если потребуется подчеркнуть, что $T \gg 1$, то пик назовем высокотемпературным. Когда без уравнения диффузии в модели не обойтись, будем употреблять (при необходимости уточнения) термин диффузионно-десорбционный. Такой ситуации посвящен следующий параграф.

Для определенности начнем с моделирования следующего сценария дегидрирования. Диапазон его адекватности определяется экспериментом. К начальному моменту времени $t_0 = 0$ (к началу интенсивного распада

гидрида и всплеска десорбции) избыток концентрации атомов H над критическим уровнем распада $c_{\beta}^{crit} = Q$ уже покинул гидрид. При этом в тонкой оболочке раствора концентрация установилась на уровне равновесной с гидридом $c_{\alpha}^{eq} = \bar{c}$. При дальнейшем монотонном нагреве в сжимающемся ядре радиуса $\rho(t)$ в процессе дегидрирования (в пределах пика ТДС-спектра) сохраняется $Q = \text{const}$. В ограниченном диапазоне температур равновесные концентрации $Q = c_{\beta}^{crit}$ и $\bar{c} = c_{\alpha}^{eq}$ постоянны. Это приближение принимается в зависимости от требуемой точности моделирования. Например, пунктирный колокол на фазовой диаграмме $Er(\alpha) - ErH_2(\beta)$ имеет практически вертикальные боковые стенки вплоть до $\approx 650^{\circ}C$. Нас интересуют относительно узкие по T десорбционные пики ТДС-спектра. При концентрациях $\geq Q$ — только гидрид, при $\leq \bar{c}$ — только (твердый) раствор атомарного водорода. Отрезкам $[\bar{c}, Q]$ на рис. 1.1 соответствуют горизонтальные полки сосуществования фаз при фиксированной температуре. В общем случае в последующих выкладках при необходимости нетрудно учесть зависимость $\bar{c} = \bar{c}(T)$. Только следует соблюдать осторожность: на РТС-диаграммах [23] функция $\bar{c}(T)$ соответствует равновесию.

Считаем, что система температурного контроля образца учитывает определенное теплопоглощение в процессе распада гидрида (процесс эндотермический). Часть подводимого тепла идет на нагрев растущего слоя α -фазы, а другая часть «утилизируется» на границе раздела фаз процессом распада, являясь вместе с десорбцией его «движущей силой».

Плотность десорбционного потока моделируем квадратичной зависимостью от концентрации на поверхности (или в приповерхностном слое): $J(t) = b(T)q^2(t)$ ($J(t) = b(T)c^2(t)$). Коэффициент десорбции обозначаем буквой b в обоих случаях, помня о том, что это разные величины (включая размерность). Зависимость параметров модели от температуры считаем аррениусовской, в частности, $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$, $b(t) \equiv b(T(t))$.

Простейшая модель. Пусть скорость распада гидрида достаточно велика, чтобы поддерживать концентрацию в растворе на уровне равновесной, компенсируя десорбционный отток (десорбцию считаем объемной или рассматриваем ее как эффективную рекомбинацию). Тогда $c(t) \equiv \bar{c} = \text{const}$ ($\bar{c} < Q$) пока $\rho(t) > 0$: концентрация не убывает, пока гидрид не закончится. После этого $\rho \equiv 0$, а $c(t)$ будет убывать. Рассмотрим эти два этапа.

Балансовое соотношение при распадающемся гидриде:

$$QV(L) = QV(\rho(t)) + \bar{c}[V(L) - V(\rho(t))] + S(L) \int_0^t b(\tau) \bar{c}^2 d\tau.$$

Здесь $V(r)$ — объем шара радиуса r , $S(r)$ — площадь сферы, $\rho(0) = L$.

Дифференцируя материальный баланс по времени t , получим:

$$0 = (Q - \bar{c}) \rho^2 \dot{\rho} + b \bar{c}^2 L^2 \Rightarrow \rho^3(t) = L^3 - \frac{3 \bar{c}^2 L^2}{Q - \bar{c}} \int_0^t b(\tau) d\tau. \quad (1.1)$$

Явное выражение для радиуса ядра позволяет однозначно (численно) определить момент t_* , к которому гидрид закончится ($\rho(t_*) = 0$). В простейшей модели, чтобы поддерживать уровень \bar{c} в растворе, гидридное ядро вынуждено сжиматься со скоростью $\dot{\rho} \rightarrow -\infty$ при $\rho \rightarrow 0$. Это предельное вырождение не опасно: объем ядра убывает пропорционально ρ^3 и при $\rho = \varepsilon \ll 1$, скажем $\rho < L/10$, следует переключаться на модель дегазации раствора (этап II). Заметного влияния на модельную десорбцию не наблюдается.

Рассмотрим теперь баланс водорода на втором этапе ($t \geq t_*$, $\rho \equiv 0$):

$$[c(t + \Delta t) - c(t)] V(L) = -b(t) c^2(t) S(L) \Delta t + o(\Delta t).$$

Отсюда, деля на Δt и переходя к пределу, получим

$$L \dot{c} = -3b c^2, \quad c(t_*) = \bar{c} \Rightarrow c(t) = \bar{c} \left[1 + \frac{3\bar{c}}{L} \int_{t_*}^t b(\tau) d\tau \right]^{-1}. \quad (1.2)$$

Несмотря на предельную простоту (всего два параметра: b_0 и E_b), эта модель дает с учетом распределения частиц порошка по радиусам неплохие результаты. Малое число параметров позволяет использовать модель в качестве источника приближения для коэффициента десорбции.

Приведем несколько характерных иллюстраций [159]. На рис. 1.3 приведен характерный график плотности десорбционного потока $J(t)$ (сплошная линия) вместе с масштабированными кривыми концентрации $c(t)$ (прерывистая) и радиуса $\rho(t)$ (пунктирная). Параметры: $b_0 = 6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^4/\text{с}$, $E_b = 100 \text{ КДж}$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\dot{T} = 0.3 \text{ К/с}$, $T(0) = 670 \text{ К}$, $L = 0.005 \text{ см}$. Этот набор значений взят лишь в иллюстративных целях.

Заметим, что в одночастичном приближении наличие двух этапов приводит к остриям на графиках, характерных для моделей с относительно быстрой диффузией: исчерпание гидрида приводит к разрыву потока из гидридной фазы, который не успевает сглаживаться диффузией. Острие соответствует моменту времени t_* окончания гидрида ($\rho(t_*) = 0$). График $\rho(t)$ имеет типичный вид для рассмотренных моделей, поэтому в дальнейшем его не приводим, обозначая момент окончания гидрида кружком.

Обозначим плотность распределения частиц по радиусу через $N(L)$. Формально $0 < L < +\infty$, но при $L > L_{\max}$ плотность должна быть практически нулевой. Усредненная плотность потока H из порошка вычисляется как

$$\bar{J}(t) = \int_0^\infty J(t, L) S(L) N(L) dL \cdot \left[\int_0^\infty S(L) N(L) dL \right]^{-1}.$$

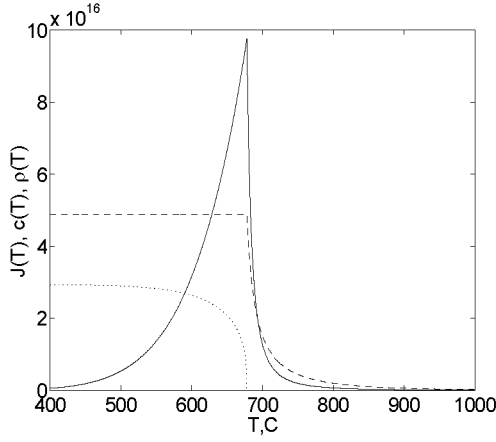
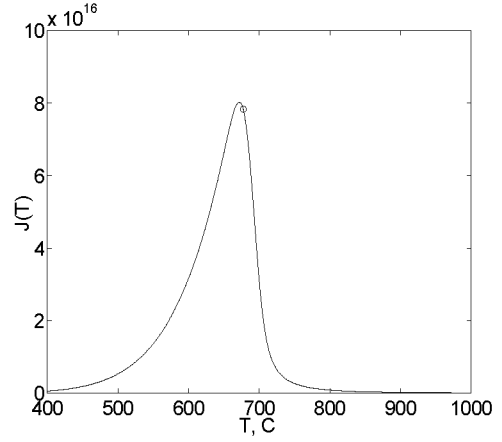


Рис. 1.3. Простейшая модель.

Рис. 1.4. Учет L -распределения.

Численно достаточно взять 20–30 радиусов, чтобы получить достаточно гладкое усреднение потока десорбции. На рис. 1.4 приведен график усредненной плотности потока из порошка с нормальным распределением частиц со средним радиусом $\bar{L} = 0.005$ см и $\sigma = 0.001$ см. Параметры те же. Кружком отмечено окончание гидрида в частице среднего радиуса \bar{L} .

Модель с переключением. Десорбцию по-прежнему считаем объемной: $J(t) = b(t)c^2(t)$. Предполагаем, что до определенного момента времени десорбция достаточно мала, чтобы удерживалась практически равновесная концентрация в растворе. Гидрида распадается ровно столько, чтобы компенсировать десорбцию. Когда десорбционный поток усилится до такой степени, что окажется сравним с предельным потоком из β -фазы (гидридное ядро монотонно сжимается), концентрация $c(t)$ начнет убывать. Обозначим этот момент переключения через t_s . Потенциальную (максимально возможную) плотность потока из гидридной фазы примем равной $I(t) = k(t)Q$. Параметр $k(t) \equiv k(T(t))$ аррениусовский по температуре, причем $I(t) > J(t)$. Условие на время переключения следует из равенства потоков, откуда получаем (помня, что $c \equiv \bar{c} = \text{const}$ при $t < t_s$):

$$kQS(\rho) = bc^2S(L) \Rightarrow kQ\rho^2 = b\bar{c}^2L^2, \quad t = t_s. \quad (1.3)$$

Рассмотрим отрезок времени $[0, t_s]$. По предположению выполнено $c(t) \equiv \bar{c}$, $\dot{c} = 0$. Изменение радиуса $\rho(t)$ определяется формулой (1.1). Подставляя

функцию $\rho(t)$ в равенство (1.3), получаем уравнение для момента t_s :

$$1 - \frac{3\bar{c}^2}{L[Q - \bar{c}]} \int_0^{t_s} b(\tau) d\tau - \left[\frac{b(t_s)\bar{c}^2}{k(t_s)Q} \right]^{3/2} = 0.$$

Это уравнение эффективно решается численно, например, методом Ньютона. Начальное приближение легко находится графически.

Рассмотрим период времени $t \geq t_s$. Гидрид распадается с максимальной возможной скоростью, а скорость убывания концентрации растворенного водорода определяется разностью десорбционного потока и потока из гидридной фазы. Рассмотрим соответствующий материальный баланс:

$$QV(\rho) + c(t)[V(L) - V(\rho)] + S(L) \int_{t_s}^t b(\tau)c^2(\tau) d\tau = \text{const}.$$

Дифференцируя по переменной t , получаем соотношение

$$-b(t)c^2(t)S(L) = Q\dot{V}(\rho) + \dot{c}(t)[V(L) - V(\rho)] - c(t)\dot{V}(\rho) \Rightarrow \quad (1.4)$$

$$\Rightarrow -b(t)c^2(t)L^2 = \rho^2\dot{\rho}(t)[Q - c(t)] + 3^{-1}\dot{c}(t)[L^3 - \rho^3]. \quad (1.5)$$

Рассмотрим теперь баланс водорода у границы раздела фаз:

$$[Q - c(t)]\Delta V(\rho(t)) = -I(t)S(\rho(t))\Delta t + o(\Delta t) \quad (\Delta V < 0).$$

Отсюда находим уравнение для радиуса гидридного ядра $\rho(t)$ ($\dot{\rho} < 0$):

$$[Q - c(t)]\dot{\rho}(t) = -I(t), \quad I(t) = k(t)Q, \quad \rho(t_s) = \rho_s. \quad (1.6)$$

Начальные данные ρ_s определяются предыдущим этапом ($t \leq t_s$). Подставляя выражение производной $\dot{\rho}(t)$ из (1.6) в соотношение (1.5), получаем

$$(L^3 - \rho^3)\dot{c} = 3[I(t)\rho^2 - b(t)c^2L^2], \quad I(t) = k(t)Q, \quad c(t_s) = \bar{c}. \quad (1.7)$$

Приведем уравнения модели в компактной форме:

$$\begin{aligned} 0 \leq t \leq t_s : \quad & c(t) = \bar{c}, \quad \rho(0) = L, \quad \dot{\rho}(t) = -\frac{b(t)\bar{c}^2L^2}{(Q - \bar{c})\rho^2}, \\ t \geq t_s : \quad & \dot{c}(t) = 3\frac{kQ\rho^2 - bc^2L^2}{(L^3 - \rho^3)}, \quad \dot{\rho}(t) = -\frac{k(t)Q}{Q - c}. \end{aligned}$$

Момент переключения t_s определяется условием (1.3). При этом продолжение гладкое: $\dot{c}(t_s + 0) = 0$, $\dot{\rho}(t_s - 0) = \dot{\rho}(t_s + 0)$. После окончания гидрида ($\rho(t_*) = 0$) полагаем формально $\rho \equiv 0$, $t > t_*$, и получаем этап III —

дегазацию $J(t) = b(t)c^2(t)$ в соответствии с выражением (1.2) для концентрации $c(t)$. Кривые плотности десорбции имеют пикообразную форму. Распределение по размерам приводит к заметному сглаживанию.

Саморегулирование скорости распада гидрида. Будем считать, что динамика концентрации $c(t)$ с самого начала определяется балансом потоков: десорбционного (десорбция объемная) и из гидридной фазы. Плотность потока атомов водорода из гидридной фазы моделируем выражением $I(t) = k(t)Q[1 - c(t)/\bar{c}]$. Множитель в скобках отражает сдерживающее воздействие концентрации растворенного водорода на скорость распада гидрида: чем ниже концентрация, тем больший поток будет востребован. Если концентрация близка к равновесной, поток будет значительно ниже потенциально возможного. Постоянный десорбционный отток водорода не позволяет функции $c(t)$ превысить уровень \bar{c} , поскольку $c = \bar{c} \Rightarrow I = 0$.

1. Чтобы выводимые из балансовых соотношений дифференциальные уравнения не вырождались при $t = 0$, необходимо представить себе «начальную корку» — тонкий слой металла с растворенным водородом вокруг гидридного ядра. Этот слой образуется в вакууме на предварительной стадии эксперимента до начала ТДС-пика. Пока при нагреве не начался интенсивный распад β -фазы после достижения критического уровня концентрации $c_\beta = Q$, у объемной десорбции достаточно времени, чтобы понизить концентрацию водорода в приповерхностном слое и образовать начальную корку α -фазы. Рассмотрением балансовых соотношений выводим уравнения для $c(t)$ и $\rho(t)$ совершенно аналогично (1.6) и (1.7):

$$[L^3 - \rho^3(t)]\dot{c}(t) = 3[I(t)\rho^2(t) - b(t)c^2(t)L^2], \quad c(0) = \bar{c}, \quad (1.8)$$

$$[Q - c(t)]\dot{\rho}(t) = -I(t), \quad \rho(0) = \rho_0 < L. \quad (1.9)$$

Отметим, что $I(0) = 0$, так что производная $\dot{c}(0)$ отрицательна. В то же время $\dot{\rho}(0) = 0$: глубина $(L - \rho_0)$ является пределом досягаемости объемной десорбции пока решетка гидрида устойчива. Из уравнения (1.9) следует, что $\dot{\rho} = -k$ при $c = 0$, т. е. коэффициент $k(T)$ имеет физический смысл предельной скорости движения границы раздела фаз. Острие на графике плотности десорбции, связанное с обрывом потока из β -фазы по окончании гидрида, присутствует лишь в том случае, когда потенциальная скорость распада гидрида значительно превышает скорость десорбции. Ниже приведены иллюстрации. Набор параметров (рис. 1.5): $b_0 = 6 \cdot 10^{-21}$, $E_b = 100$, $\bar{c} = 0.15Q$, $Q = 1.5 \cdot 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 0.005$, $k_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ см/с, $E_k = 0$, $\rho_0 = 0.96L$. Вместе с кривыми плотности десорбционного потока J приведены кривые масштабированной концентрации $0.5[c/\max c] \max J$. Острия нет даже в одночастичном приближении, так как переход через

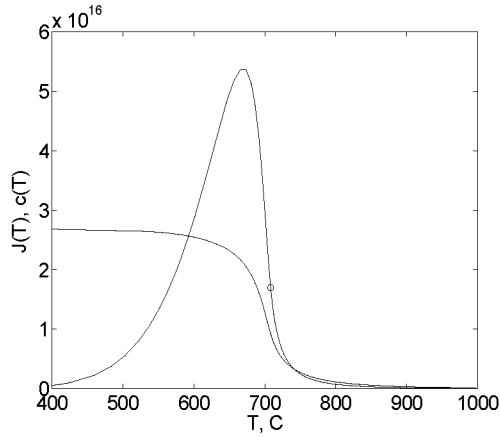


Рис. 1.5. Неравновесная модель.

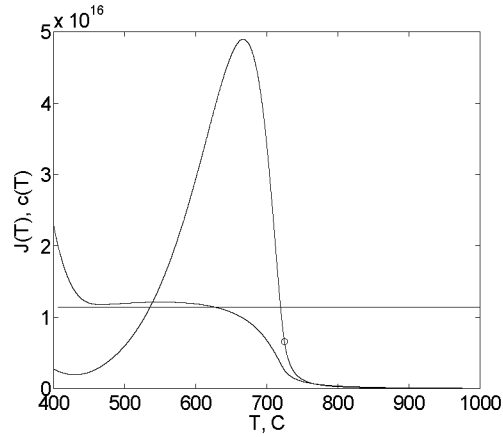


Рис. 1.6. Локальные минимумы.

пик (смена знака производной \dot{J}) непрерывен. Возможны ситуации, когда в уравнении (1.8) правая часть сменит знак, так что $\dot{c}(t) > 0$ при некоторых значениях времени t . Это произойдет, если параметр распада гидроида k быстро растет по температуре и за счет него поток распада I «обгонит» десорбционный поток J . Коррекция параметров для рис. 1.6: $E_b = 90$, $k_0 = 5$, $E_k = 100$. Замечен локальный минимум кривой $J = J(T)$.

Замечание 2. В случае $\rho_0 \approx L$ система (1.8), (1.9) является жесткой: $|\dot{c}(0)| = 3b(0)\bar{c}^2 L^2 / (L^3 - \rho_0^3) \gg 1$. При $t = 0$ гидроид только начинает распадаться ($I(0) = 0$) и в тонком слое α -фазы десорбция успевает «ударно» понизить концентрацию. Поэтому с учетом активности десорбции в приповерхностном слое целесообразно начальное значение $c(0) = c_0$ выбирать из условия $I(0)\rho_0^2 = b(0)c_0^2 L^2$ (квадратное уравнение по c_0 с одним положительным корнем). Вблизи поверхности десорбция инициирует ненулевой начальный распад гидроида, равновесную концентрацию \bar{c} не удержат. Тогда $\dot{\rho}(0) < 0$, а функция $c(t)$ начинает изменяться плавно ($\dot{c}(0) = 0$).

Возможны и иные компромиссные (между $\dot{\rho}(0) = 0$ и $\dot{c}(0) = 0$) варианты выбора начальных данных c_0 . Важно отметить, что это практически не влияет на график плотности десорбции $J(t)$, поскольку в тонкой начальной корке водорода пренебрежимо мало по отношению ко всей частице гидроида и к началу интенсивного распада все «самоорганизуется».

2. Рассмотрим следующий сценарий. До достижения критического уровня концентрации $c_\beta = Q$ ($t_0 = 0$) десорбцию питает «дополнительный» диффундирующий в гидроиде водород. Пусть начальная корка α -фазы пре-

небрежимо мала, $\rho_0 = L$. Тогда модель становится сингулярной — в начальный момент времени в уравнении (1.8) появляется нуль при производной $\dot{c}(0)$. Объемная десорбция «не дремлет»: $c(0) = c_0 < \bar{c}$,

$$\rho(0) = L, \quad I(0) = J(0) \Rightarrow k(0)Q[1 - c_0/\bar{c}] = b(0)c_0^2.$$

Квадратное уравнение для начальной концентрации c_0 имеет единственный положительный корень. Особенность при $t = 0$ в (1.8) разрешается следующим образом. В силу $I(0) > 0$ из уравнения (1.9) имеем $\dot{\rho}(0) < 0$, т. е. на малом шаге сетки $\Delta t = h$ будет $\rho(h) < L$. Для $t > h$ решаем систему (1.8), (1.9) с начальными данными $\rho(h)$, $c(h) = c_0$. Знак величины справа в уравнении (1.8) при $t = h$ зависит от энергий активации E_k , E_b . Можно обеспечить начальное убывание концентрации $c(2h) < c(h)$, полагая начальную активацию распада не слишком быстрой: $I(h)\rho^2(h) < b(h)c_0^2L^2$ (например, $k(h) = k(0)$, $b(h) = b(0)$). Далее величины $\rho(t)$, $c(t)$ уже сами себя регулируют в силу модели (1.8), (1.9). Целесообразно использовать эффективные алгоритмы интегрирования жестких систем.

Модель с относительно быстрой диффузией. Отказываясь от приближения $c(t, r) = c(t)$, предположим, что диффузия в растворе быстрая по сравнению с процессами на фронте раздела фаз и у поверхности, но все же недостаточно, чтобы выравнять концентрацию вдоль радиуса.

Пусть функция $c(t, r)$ при $\rho(t) < r < L$ подчинена уравнению диффузии в сферических координатах

$$\partial_t c = D(t)[\partial_r^2 c + 2r^{-1}\partial_r c], \quad D(t) \equiv D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}.$$

Если процессы на границах раздела фаз ($r = \rho(t), L$) относительно медленные (что приводит к медленному изменению профиля концентрации $c_t \approx 0$), а коэффициент диффузии D достаточно велик, то можно полагать, что $c_{rr} + 2c_r/r \approx 0$. Интегрируя это уравнение 2-го порядка по r , находим вид квазистационарного профиля концентрации:

$$c(t, r) = A(t) + B(t)r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L].$$

Распределение концентрации вдоль радиуса в каждый фиксированный момент времени стационарное (гипербола). Параметры A и B определяются соотношением потоков из гидридной фазы и десорбционного. Изменения потоков и постепенное сжатие ядра приводят к перестройке стационара по r , медленной по сравнению с диффузией. Смысл приставки «квази» в том, что $A = A(t)$, $B = B(t)$ и $\dot{A} \approx 0$, $\dot{B} \approx 0$ в относительном масштабе.

Десорбцию по-прежнему формально считаем объемной. Рассмотрим балансовое соотношение (сразу преобразуем интеграл по объему):

$$QV(\rho) + 4\pi \int_{\rho}^L r^2 c(t, r) dr + 4\pi L^2 \int_0^t b(\tau) c^2(\tau, L) d\tau = \text{const}.$$

Дифференцируем по t с учетом переменного нижнего предела $\rho(t)$:

$$Q\rho^2 \dot{\rho}(t) - c(t, \rho) \rho^2 \dot{\rho}(t) + \int_{\rho}^L r^2 \partial_t c(t, r) dr + L^2 b(t) c^2(t, L) = 0.$$

Обозначим плотность потока из гидридной фазы через $I(t)$. Вид I уточним позже. Условием на границе раздела фаз (условием Стефана в общей терминологии для задач со свободной границей) является уравнение

$$[Q - c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) = -I(t). \quad (1.10)$$

Действительно, граница раздела фаз смещается за время $dt > 0$ на величину $d\rho = \dot{\rho} dt < 0$. В выкладках пренебрегаем величинами, которые в итоге дадут $o(dt)$, поскольку затем делим на $dt \rightarrow 0$. В шаровом слое объемом $(4/3)\pi[\rho^3 - (\rho + d\rho)^3]$ концентрация изменилась с Q до $c(t, \rho) + o(dt)$ за счет потока на границе раздела фаз. Уравнение (1.10) следует из равенства

$$-[Q - c(t, \rho)] 4\pi \rho^2 d\rho = I(t) 4\pi \rho^2 dt.$$

С учетом $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$ из материального баланса получаем

$$\begin{aligned} -I(t) \rho^2(t) + \int_{\rho}^L r^2 \partial_t c(t, r) dr + L^2 b(t) c^2(t, L) &= 0, \\ I\rho^2 - L^2 b[A + BL^{-1}]^2 &= \dot{A} \frac{L^3 - \rho^3}{3} + \dot{B} \frac{L^2 - \rho^2}{2}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Это уравнение согласовано с (1.8): если выполняется $B \equiv 0$ (гипербола вырождается в прямую), то $c(t, r) = c(t) = A(t)$ и уравнение переходит в (1.8). Для определения функций $A(t)$ и $B(t)$ необходимо еще одно уравнение. Диффузионный приток к поверхности уносится десорбцией:

$$bc^2(t, L) = -D \partial_r c(t, L) \Rightarrow b[A + BL^{-1}]^2 = DBL^{-2}. \quad (1.12)$$

Если подставить это выражение в (1.11), то получим

$$\dot{A}(t) \frac{L^3 - \rho^3(t)}{3} + \dot{B}(t) \frac{L^2 - \rho^2(t)}{2} = I(t) \rho^2(t) - D(t) B(t). \quad (1.13)$$

Выражая функцию $A(t)$ из граничного условия (1.12), дифференцируя и исключая $\dot{A}(t)$ в силу балансового соотношения (1.13), получаем систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\dot{\rho} = f_1(\rho, B), \quad \dot{B} = f_2(\rho, B), \quad \rho(0) = \rho_0 < L.$$

Значение $B(0)$ определим, например, условием локально равновесной начальной концентрации $c(0, \rho_0) = \bar{c}$ на границе раздела фаз:

$$A + B\rho_0^{-1} = \bar{c}, \quad [\sqrt{BDb^{-1}} - B]L^{-1} + B\rho_0^{-1} = \bar{c}, \quad t = 0.$$

Последнее уравнение является квадратным относительно $\sqrt{B(0)}$, корни вещественны и разных знаков. Выбираем положительный корень, по которому определяются $B(0)$ и начальное распределение $c(0, r) = A(0) + B(0)/r$, $r \in [\rho_0, L]$. Вместо локального равновесия $c(0, \rho_0) = \bar{c}$ можно принять

$$I(0) = -D\partial_r c(0, \rho_0) = D(0)B(0)\rho_0^{-2} \quad (D = D(t)),$$

т. е. распад гидрида в начальный момент ТДС-всплеска соответствует диффузионному отводу на границе фаз и имеет место «мягкий старт» перестройки $c(t, r)$ во времени. Выбор значения $\rho_0 < L$ ($\rho_0 \approx L$) слабо влияет на график десорбции $J(t)$, поскольку концентрация атомов H в тонком слое раствора существенно меньше, чем в гидридном ядре. Что касается модели распада, то рассмотрим $I(t) = k(t)Q$, $I(t) = k(t)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$. В последнем случае следует выбирать $c(0, L) = c_0 < \bar{c}$. К моменту времени t_* окончания гидрида гипербола вырождается в прямую $c(t) = A(t)$ и остаточная дегазация идет в соответствии с законом (1.8): $\dot{c} = -3bc^2/L$.

Замечание 3. В рамках принятой модели с относительно быстрой диффузией и отсутствием накопления водорода на выходной поверхности (диффузионный приток к приповерхностному слою полностью уносится объемной десорбцией) некорректно использовать граничное условие $I = -D\partial_r c(0, \rho)$ на всем отрезке времени дегидрирования. Иначе получаем $I\rho^2 = DB = L^2bc^2(t, L)$ и нуль в левой части соотношения (1.11), что приводит к несовместности уравнений. Физическая аргументация: поток распада полностью уносится десорбцией и не остается ресурса для изменения концентрации $c(t, r)$. При больших D растущая корка твердого раствора играет ту же роль, что и поверхность с накоплением водорода: поток распада утилизируется не только десорбцией, но и изменением $c(t, r)$.

Модели с поверхностью. 1. Рассмотрим модель, выделяющую явно динамические процессы на поверхности. Через $q(t)$ обозначим поверхностную концентрацию атомов водорода. Предполагаем, что поверхностная

и объемная концентрации связаны соотношением быстрого растворения: $c(t) = g(t)q(t)$, $g(t) \equiv g(T(t)) \approx \text{const}$ в диапазоне рассматриваемого ТДС-пика $T \in [T^-, T^+]$. Это условие пропорциональности получается из баланса

$$D(T)\partial_r c(t, L) = k^-(T)q(t) - k^+(T)c(t, L)$$

(разность потоков растворения водорода в объем и выхода на поверхность уносится диффузией), когда вычитаемые справа значительно больше величины слева и энергии активации в коэффициентах k^+ , k^- практически равны (поверхность активна при $T \gg 1$ и изотропна): $g = k^-/k^+$.

Соотношение материального баланса имеет вид

$$QV(\rho) + c(t)[V(L) - V(\rho)] + q(t)S(L) + S(L) \int_0^t b(\tau)q^2(\tau) d\tau = \text{const}.$$

Дифференцируем по переменной t и учитываем уравнение (1.9):

$$[Q - c(t)]\dot{V}(\rho) + \dot{c}(t)[V(L) - V(\rho)] + \dot{q}(t)S(L) + b(t)q^2(t)S(L) = 0,$$

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + I(t)\rho^2(t)L^{-2} - \dot{c}(t)[L^3 - \rho^3(t)](3L^2)^{-1}.$$

Подставляя условие связи поверхностной и объемной концентраций и обозначив $a(t) = 1 + g(t)[L^3 - \rho^3(t)]/(3L^2)$, получаем модель

$$a\dot{q} = -bq^2 - q\dot{g}[L^3 - \rho^3](3L^2)^{-1} + I\rho^2L^{-2},$$

$$\dot{\rho} = -I[Q - c]^{-1}, \quad \rho_0 = L, \quad I = kQ[1 - c/\bar{c}],$$

$$c = gq, \quad c_0 = \bar{c}, \quad g(0)q_0 = \bar{c}, \quad J(t) = b(t)q^2(t).$$

По окончании β -фазы ($\rho(t_*) = 0$) следует формально полагать $I(t) = 0$, $\rho(t) = 0$, $t \geq t_*$. Если поверхность изотропна, т. е. $g(t) \equiv g(T(t)) = \text{const}$, то первое уравнение системы существенно упростится:

$$a(t)\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + I(t)\rho^2(t)L^{-2}.$$

В модели с поверхностью не возникает проблем с начальной коркой и сингулярностью. Поверхность является определенным потенциальным барьером. Для высокотемпературного пика ТДС-спектра параметр растворения g относительно велик: на нагретой до высокой температуры поверхности атомам водорода трудно удержаться и накапливаться.

Замечание 4. При $c_0 = c(0) = \bar{c}$ имеем $I(0) = 0$, $\dot{\rho}(0) = 0$ и производная $|\dot{q}(0)| = b(0)q^2(0)$ может оказаться очень большой. Поэтому целесообразно

выбрать менее жесткий вариант начальных условий:

$$\begin{aligned} I &= kQ [1 - c_0/\bar{c}] = bc_0^2 g^{-2} \quad (t = 0) \Rightarrow \\ c_0 &< \bar{c}, \quad \dot{q}(0) = 0, \quad I(0) \neq 0, \quad \dot{\rho}(0) \neq 0. \end{aligned}$$

Из двух корней c_0 разных знаков берем положительный. При $T \gg 1$ до начала активного распада гидрида в приповерхностном слое целесообразно фиксировать начальную концентрацию c_0 ниже равновесной \bar{c} .

2. Рассмотрим модель с более сложным условием растворения на поверхности, отказавшись от прямой пропорциональности $c = gq$. Динамику поверхностной концентрации опишем балансом потоков:

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + I_s(t),$$

где $I_s(t)$ — плотность потока атомов H из объема на поверхность. Дифференцируем балансовое соотношение по t и подставляем \dot{q} , $\dot{\rho}$ ($I_h = I$):

$$bq^2(t) - I_s(t) + \rho^2(t)I_h(t)L^{-2} - \dot{c}(t)[L^3 - \rho^3(t)](3L^2)^{-1} - bq^2(t) = 0.$$

В итоге получаем систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(t) &= -\frac{I_h(t)}{Q - c(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0 < L, \\ \dot{q}(t) &= -b(t)q^2(t) + I_s(t), \quad q(0) = q_0, \\ \dot{c}(t) &= -3 \frac{I_s(t)L^2 - \rho^2(t)I_h(t)}{L^3 - \rho^3(t)}, \quad c(0) = c_0. \end{aligned}$$

Плотности потоков $I_h(t)$, $I_s(t)$ моделируем выражениями

$$I_h = k_h Q [1 - c/\bar{c}], \quad I_s(t) = k_s^+ c(t)[1 - q/\bar{q}] - k_s^- q(t)[1 - c/\bar{c}].$$

Здесь концентрация \bar{q} соответствует предельному заполнению поверхности. Например, для никеля монослой оценивается величиной порядка 10^{15} 1/cm^2 . Полагаем \bar{q} , \bar{c} постоянными в рамках узкого пика ТДС-спектра ($T \in [T^-, T^+]$). Величину I_s допустимо моделировать в форме первого слагаемого ($k_s^+ = k_s$). Уравнения выведены из материального баланса, выражения для потоков определяются из физико-химических соображений.

Замечание 5. Начальные данные $q_0 \leq \bar{q}$, $c_0 \leq \bar{c}$, $\rho_0 < L$ определяются предысторией начала интенсивного распада гидрида. В случае $c_0 = \bar{c}$, т.е. когда диффузия в гидриде была в состоянии поддерживать равновесную концентрацию в корке α -фазы, имеем плавное начало движения границы:

$I_h(0) = 0$, $\dot{p}(0) = 0$. Если, к тому же, $q_0 = \bar{q}$, то $I_s(0) = 0$, $\dot{c}(0) = 0$, но может оказаться $|\dot{q}(0)| = b(0)\bar{q}^2 \gg 1$. С учетом десорбции разумно для численного моделирования брать такие $q_0 < \bar{q}$, чтобы найти компромисс между уменьшением $|\dot{q}(0)|$ ($I_s(0) > 0$) и ростом абсолютного значения производной $|\dot{c}(0)|$. Иначе могут наблюдаться «ударные» явления. Целесообразно сразу искать умеренно быстрое начало (величины $\dot{p}(0)$, $\dot{q}(0)$, $\dot{c}(0)$) процесса дегидрирования выбором начальных значений $c_0 < \bar{c}$, $q_0 < \bar{q}$. По-видимому, предыстория активизации распада избегает крайностей.

1.2. Модели с учетом ресорбции, захвата в объеме и сжатия

Рассмотрим теперь ситуацию, когда при моделировании пика ТДС-спектра необходимо учесть давление $p(t)$ молекулярного водорода к камере. Когда $p(t)$ значительно, существенная часть десорбировавшегося водорода возвращается обратно. Если выделяем поверхность, то речь идет об адсорбции. Сорбция в контексте изучаемой задачи имеет преимущественно химическую природу: диссоциативная хемосорбция и растворение. Считаем, что температурный контроль образца материала ведется с учетом экзотермичности (тепловыделения) сорбции и эндотермичности (телопоглощения) распада β -фазы. Кроме того, будем учитывать в упрощенном интегральном приближении влияние дефектов материала (ловушек) и эффект сжатия частиц порошка в процессе дегидрирования [134, 163]. Для относительной автономности изложения будем при учете указанных дополнительных факторов повторять основные элементы техники вывода моделей.

Давление $p(t)$ молекулярного водорода в камере инициирует поток атомов H на поверхность. Плотность этого потока моделируем величиной $\mu s(T)p(t)$. Здесь μ — кинетическая константа ($\mu \approx 1.46 \cdot 10^{21}$ 1/cm²sTorr), s — коэффициент, характеризующий конкретный материал, $s(t) \equiv s(T(t))$. При необходимости слабую зависимость $\mu(T) \sim 1/\sqrt{T}$ учтем в $s(T)$. Дегидрирование предполагает $\mu s p < J < b c^2$ ($b q^2$). Лишь часть десорбировавшегося водорода возвращается обратно в результате откачки H_2 . Для недостаточно мощной вакуумной системы учет плотности потока $\mu s p$ носит характер поправки. При этом функции $p(t)$ и $J(t)$ зависимы:

$$p(t) = \bar{p}_0 + \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} d\tau, \quad J = [\dot{p} + (p - \bar{p}_0)\theta_0^{-1}]\theta_1^{-1}.$$

Фоновым значением \bar{p}_0 обычно пренебрегают. Константы $\theta_{0,1}$ являются характеристиками вакуумной системы. В упрощенном варианте при медленном нагреве считают функции $p(t)$ и $J(t)$ пропорциональными ($\dot{p} \approx 0$), подбирая множитель экспериментально. Достаточно точное определение

абсолютной величины $J(t)$ может вызывать затруднения, тогда желательно использовать лишь информацию $J(t)/J_{\max}$ в относительных единицах.

Через $z(t)$ обозначим «интегральную» концентрацию атомов H в ловушках, $a_{1,2}$ — коэффициенты обратимого захвата. В пределах ТДС-пика считаем $E_{a_1} = E_{a_2} \Rightarrow a_1(t)/a_2(t) = \text{const}$ или даже $a_i = \text{const}$.

Простейшая модель. Пусть скорость распада гидрида достаточно велика, чтобы поддерживать концентрацию в растворе на уровне равновесной $c(t) = \bar{c}$, компенсируя десорбцию. Десорбцию предполагаем объемной (материал «пористый» или речь об эффективной рекомбинации): $J = bc^2$. В общем случае $\bar{c} = \bar{c}(T)$. В квазистационарном приближении можно воспользоваться РТС-диаграммой. В последующих выкладках при дифференцировании нетрудно дополнительно учесть зависимость $\bar{c}(t) \equiv \bar{c}(T(t))$. Соответствующая квазиравновесная концентрация $\bar{z}(t)$ определяется равенством $a_1\bar{c} = a_2\bar{z}$. При этом уравнение $\dot{z} = \dots$ исключается из модели.

Для рассматриваемого модельного материала (гидрида эрбия) [147] в пределах узкого пика ТДС-спектра можно считать Q и \bar{c} постоянными: левая и правая стенки РТС-диаграммы почти вертикальны [23]. Итак, $c(t) \equiv \bar{c} = \text{const}$ ($\bar{c} < Q$) пока $\rho(t) > 0$. Ловушки находятся в динамическом равновесии. Концентрация атомарного водорода в растворе не убывает до окончания гидрида ($\rho(t_*) = 0$). После этого выполнено $\rho \equiv 0$ и концентрация будет монотонно убывать. Рассмотрим последовательно эти два этапа. Для ловушек примем следующие соотношения:

$$\dot{z} = a_1c - a_2z, \quad \dot{z} = 0, \quad t < t_* \Rightarrow z = \bar{z}, \quad a_2\bar{z} = a_1\bar{c}, \quad \bar{c} + \bar{z} < Q.$$

Балансовое соотношение при распадающемся гидриде:

$$QV(L) = QV(\rho(t)) + (\bar{c} + \bar{z})[V(L) - V(\rho(t))] + S(L) \int_0^t \{b\bar{c}^2 - \mu sp\} d\tau.$$

Здесь $V(r)$ — объем шара радиуса r , $S(r)$ — площадь сферы. Дифференцируя по переменной t , получим выражение для радиуса $\rho(t)$:

$$\begin{aligned} 0 &= (Q - \bar{c} - \bar{z})\rho^2\dot{\rho} + \{b\bar{c}^2 - \mu sp\}L^2, \quad \rho(0) = L \Rightarrow \\ \Rightarrow \rho^3(t) &= L^3 - \frac{3L^2}{Q - \bar{c} - \bar{z}} \int_0^t \{b(\tau)\bar{c}^2 - \mu s(\tau)p(\tau)\} d\tau. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Поскольку выполнено $\dot{\rho} \leq \text{const}/\rho^2 < 0$, то при $\rho \rightarrow 0$ имеем $\dot{\rho} \rightarrow -\infty$. Но объем $V(\rho)$ убывает пропорционально ρ^3 и при $\rho < \rho_* \ll 1$ (практически достаточно $\rho_* < L/10$) можно перейти ко второму этапу остаточной дегазации. Явное выражение для радиуса ядра позволяет однозначно (численно) определить момент t_* окончания гидрида ($\rho(t_*) = 0$).

Рассмотрим теперь баланс водорода на этапе II ($t \geq t_*$, $\rho \equiv 0$):

$$\begin{aligned} [c(t + \Delta t) - c(t)]V(L) + [z(t + \Delta t) - z(t)]V(L) = \\ = \{ \mu s(t)p(t) - b(t)c^2(t) \} S(L) \Delta t + o(\Delta t). \end{aligned}$$

Отсюда, деля на $\Delta t \rightarrow 0$, приходим к системе: $c(t_*) = \bar{c}$, $z(t_*) = \bar{z}$,

$$\dot{c} = 3L^{-1} \{ \mu s p - b c^2 \} - a_1 c + a_2 z, \quad \dot{z} = a_1 c - a_2 z, \quad a_1 \bar{c} = a_2 \bar{z}. \quad (1.15)$$

Модель с переключением. Вначале ($\rho(0) = L$) потенциальный поток распада превышает десорбционный: $I = kQ > b\bar{c}^2$. На начальном этапе ТДС-всплеска гидрида распадается столько, чтобы поддерживать равновесную концентрацию \bar{c} в α -фазе. Ловушки находятся в динамическом равновесии ($\dot{z} = 0$). Когда при $\rho \rightarrow 0$ это станет невозможным, концентрация растворенного атомарного водорода начнет убывать. Условие переключения в момент времени t_s получаем из равенства потоков ($c \equiv \bar{c}$, $t \leq t_s$):

$$kQS(\rho) = \{b\bar{c}^2 - \mu s p\}S(L) \Rightarrow kQ\rho^2 = \{b\bar{c}^2 - \mu s p\}L^2, \quad t = t_s. \quad (1.16)$$

Рассмотрим отрезок времени $[0, t_s]$: $c(t) \equiv \bar{c}$. Изменение радиуса $\rho(t)$ определяется формулой (1.14). Подставляя $\rho(t)$ из выражения (1.14) в условие переключения (1.16), получаем уравнение для момента времени t_s :

$$1 - \frac{3}{L(Q - \bar{c} - \bar{z})} \int_0^{t_s} \{b\bar{c}^2 - \mu s p\} d\tau - \left[\frac{b(t_s)\bar{c}^2 - \mu s(t_s)p(t_s)}{k(t_s)Q} \right]^{3/2} = 0.$$

Это уравнение эффективно решается численно методом Ньютона.

Рассмотрим этап $t \geq t_s$. Гидрид распадается с максимально возможной скоростью, а скорость убывания концентрации растворенного водорода определяется разностью десорбционного потока и потока из гидридной фазы. Рассмотрим общий материальный баланс:

$$QV(\rho) + [c(t) + z(t)][V(L) - V(\rho)] + S(L) \int_{t_s}^t \{b\bar{c}^2 - \mu s p\} d\tau = \text{const}.$$

Дифференцируя по переменной t , получаем соотношение

$$\{\mu s p - b\bar{c}^2\}L^2 = \rho^2 \dot{\rho} [Q - c(t) - z(t)] + 3^{-1} [\dot{c}(t) + \dot{z}(t)] [L^3 - \rho^3(t)]. \quad (1.17)$$

Рассмотрим теперь материальный баланс у границы раздела фаз:

$$-[Q - c(t) - z(t)]\Delta V(\rho(t)) = I(t)S(\rho(t))\Delta t + o(\Delta t) \quad (\Delta V < 0).$$

Отсюда находим условие Стефана — уравнение для $\rho(t)$ ($\dot{\rho} < 0$):

$$[Q - c(t) - z(t)]\dot{\rho}(t) = -I(t), \quad I(t) = k(t)Q, \quad \rho(t_s) = \rho_s. \quad (1.18)$$

Начальные данные ρ_s определяются предыдущим этапом ($t \leq t_s$). Подставляя скорость свободной границы $\dot{\rho}(t)$ из уравнения (1.18) в соотношение (1.17), получаем уравнение для концентрации $c(t)$:

$$[L^3 - \rho^3]\dot{c} = 3[I\rho^2 + \{\mu sp - bc^2\}L^2] - \dot{z}[L^3 - \rho^3], \quad c(t_s) = \bar{c}. \quad (1.19)$$

Приведем уравнения модели в компактной форме:

$$\begin{aligned} t \leq t_s: \quad c &= \bar{c}, \quad \frac{d\rho^3}{dt} = 3 \frac{\{\mu sp - bc^2\}L^2}{Q - \bar{c} - \bar{z}}, \quad \rho(0) = L, \quad \bar{z} = \frac{a_1}{a_2} \bar{c}, \\ t \geq t_s: \quad \dot{c} &= 3 \frac{kQ\rho^2 + \{\mu sp - bc^2\}L^2}{(L^3 - \rho^3)} - a_1c + a_2z, \quad c(t_s) = \bar{c}, \\ \dot{\rho} &= -\frac{k(t)Q}{Q - c - z}, \quad \dot{z} = a_1c - a_2z, \quad z(t_s) = \bar{z}. \end{aligned}$$

Изменение концентраций $c(t)$, $z(t)$ в момент переключения t_s плавное: $\dot{c} = \dot{z} = 0$, $t = t_s$, $\dot{\rho}(t_s + 0) = \dot{\rho}(t_s - 0)$. Остаточная дегазация ($t \geq t_*$) по-прежнему описывается уравнениями (1.15). Только начальные данные другие: в уравнении $\dot{c} = \dots$ следует полагать $\rho \equiv 0$, $t \geq t_*$.

Саморегулирование скорости распада гидрида. Пусть динамика концентрации в α -фазе с самого начала определяется балансом потоков: десорбционного и из гидридной фазы. На предварительной стадии до начала ТДС-всплеска образуется тонкий слой металла с растворенным водородом вокруг гидридного ядра ($\rho_0 < L$). Плотность потока H из β -фазы моделируем выражением $I(t; T, Q, c, \bar{c}) = k(t)Q[1 - c(t)/\bar{c}]$. Множитель в скобках отражает влияние концентрации в растворе на поток из гидридной фазы. Десорбция не позволяет $c(t)$ превысить \bar{c} , поскольку $c = \bar{c} \Rightarrow I = 0$.

Уравнения для $c(t)$ и $\rho(t)$ выводим аналогично (1.18) и (1.19):

$$[L^3 - \rho^3]\dot{c} = 3[I\rho^2 + \{\mu sp - bc^2\}L^2] - [L^3 - \rho^3](a_1c - a_2z), \quad (1.20)$$

$$[Q - c(t) - z(t)]\dot{\rho}(t) = -k(t)Q[1 - c(t)/\bar{c}], \quad \dot{z} = a_1c - a_2z. \quad (1.21)$$

Диффундирующий в гидриде водород и начальный распад β -фазы малой интенсивности, инициированные объемной десорбцией, формируют начальную корку α -фазы. При этом поддерживается практически равномерная концентрация $c(t) = c_0 < \bar{c}$ ($z_0 = c_0 a_1/a_2$). Пока при продолжающемся

монотонном нагреве не начался интенсивный распад β -фазы по достижении критического уровня $c_\beta = Q$, у десорбции достаточно времени, чтобы понизить концентрацию водорода в приповерхностном слое. Начальные значения $c_0 < \bar{c}$, $\rho_0 < L$ таковы, что имеет место мягкий старт:

$$|\dot{c}(0)| \ll 1 \sim I\rho_0^2 + \{\mu sp - bc_0^2\}L^2 \approx 0 \quad (t = 0).$$

Значения c_0 , $k(0)$ должны быть согласованы и с ограничениями на скорость $\dot{\rho}(0)$. Поскольку почти весь водород сосредоточен в β -фазе, умеренные вариации начальных данных слабо влияют на график $J(t)$. Учет ресорбции μsp и обратимого захвата существенно снижает жесткость модели.

Модели с поверхностью. 1. Полагаем, что в пределах $T \in [T^-, T^+]$ ТДС-пика объемная и поверхностная концентрации связаны условием быстрого растворения: $c = gq$, $g(t) \equiv g(T(t)) \approx \text{const}$. Это следствие баланса потоков растворения, выхода на поверхность и диффузии $D\partial_r c = k^-q - k^+c$ ($r = L$), когда вычитаемые справа значительно больше величины слева и энергии активации в аррениусовских зависимостях $k^+(T)$, $k^-(T)$ близки: $g = k^-/k^+$.

Соотношение материального баланса имеет вид

$$QV(\rho) + [c + z][V(L) - V(\rho)] + qS(L) + S(L) \int_0^t \{bq^2 - \mu sp\} d\tau = \text{const}.$$

Дифференцируя по t и учитывая $[Q - c(t) - z(t)]\dot{\rho}(t) = -I(t)$, получаем

$$\dot{q}(t) = \mu s(t)p(t) - b(t)q^2(t) + I(t)\rho^2(t)L^{-2} - [\dot{c}(t) + \dot{z}(t)][L^3 - \rho^3](3L^2)^{-1}.$$

Подставим условие пропорциональности концентраций у поверхности $c(t) = g(t)q(t)$ и обозначим $a(t) \equiv 1 + g(t)[L^3 - \rho^3(t)]/(3L^2)$:

$$\begin{aligned} a\dot{q} &= \mu sp - bq^2 - q\dot{g}[L^3 - \rho^3](3L^2)^{-1} + I(t)\rho^2L^{-2} - \\ &\quad - (a_1c - a_2z)[L^3 - \rho^3](3L^2)^{-1}, \quad c = gq, \\ \dot{\rho} &= -I[Q - c - z]^{-1}, \quad I = kQ[1 - c/\bar{c}], \quad \rho_0 = L, \\ \dot{z} &= a_1c - a_2z, \quad c_0 \leq \bar{c}, \quad a_2z_0 = a_1c_0. \end{aligned}$$

Если поверхность изотропна ($\dot{g}(t) = 0$), то первое уравнение упростится.

2. Рассмотрим более сложное условие растворения, не предполагая линейную связь $c = gq$. Динамику концентрации q опишем уравнением

$$\dot{q}(t) = \mu s(t)p(t) - J(t) + I_s(t), \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t).$$

Здесь обозначим $I_s(t)$ — плотность потока водорода из объема на поверхность, $I_h(t)$ — из гидридной фазы. Дифференцируем балансовое соотношение по переменной t и подставляем выражения для $\dot{q}(t)$, $\dot{\rho}(t)$:

$$I_s(t) - \rho^2(t) I_h(t) L^{-2} + [\dot{c}(t) + \dot{z}(t)][L^3 - \rho^3(t)](3L^2)^{-1} = 0.$$

В итоге получаем систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\dot{\rho}(t) &= -\frac{I_h(t)}{Q - c(t) - z(t)}, \quad \rho_0 < L, \quad L - \rho_0 \ll 1, \\ \dot{q}(t) &= \mu s(t)p(t) - J(t) + I_s(t), \quad q_0 \leq \bar{q} = q_{\max}, \\ \dot{c}(t) &= 3 \frac{-I_s(t)L^2 + \rho^2(t) I_h(t)}{L^3 - \rho^3(t)} - a_1 c(t) + a_2 z(t), \\ \dot{z}(t) &= a_1 c(t) - a_2 z(t), \quad a_2 z_0 = a_1 c_0, \quad c_0 \leq \bar{c}.\end{aligned}$$

Плотности потоков $I_h(t)$, $I_s(t)$ можно моделировать выражениями

$$I_h(t) = k_h(t)Q[1 - c(t)/\bar{c}], \quad I_s(t) = k_s(t)c(t)[1 - q(t)/\bar{q}].$$

Значения $c_0 \approx \bar{c}$, $q_0 \approx \bar{q}$ таковы, что скорости $\dot{\rho}(0)$, $\dot{c}(0)$ невелики.

Модель с относительно быстрой диффузией. 1. Пока считаем захват пренебрежимо малым: $a_i = 0$. Не прибегая к равномерному упрощению $c(t, r) = c(t)$, предположим, что диффузия в растворе достаточно быстрая по сравнению с процессами на фронте раздела фаз и у поверхности, но все же недостаточно, чтобы выравнивать концентрацию вдоль радиуса. Пусть функция $c(t, r)$ при $\rho(t) < r < L$ подчинена уравнению диффузии в сферических координатах $\partial_t c = D(t)[\partial_r^2 c + 2\partial_r c/r]$, $D(t) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$, $T = T(t)$. Если процессы на границах ($r = \rho(t)$, L) относительно медленные (что приводит к медленному изменению $c_t \approx 0$), а коэффициент диффузии D велик, то можно полагать $c_{rr} + 2c_r/r \approx 0$. Интегрируя это уравнение 2-го порядка по r , находим квазистационарный профиль концентрации:

$$c(t, r) = A(t) + B(t)r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L], \quad \rho_0 < L.$$

Таким образом, распределение концентрации вдоль радиуса в каждый фиксированный момент времени стационарное (гипербола). Параметры A и B определяются соотношением потоков из гидридной фазы и десорбционного. По физическому смыслу процесса дегидрирования концентрация $c(t, r)$ убывает с ростом $r \in [\rho, L]$, поэтому нас интересует вариант $B(t) > 0$. Изменения потоков и постепенное сжатие ядра приводят к перестройке стационара по r , медленной по сравнению с диффузией. Смысл приставки «квази» в том, что $A = A(t)$, $B = B(t)$ и $\dot{A} \approx 0$, $\dot{B} \approx 0$.

Пусть десорбция объемная. Рассмотрим материальный баланс:

$$QV(\rho) + 4\pi \int_{\rho}^L r^2 c(t, r) dr + 4\pi L^2 \int_0^t \{bc^2(\tau, L) - \mu sp\} d\tau = \text{const}. \quad (1.22)$$

Дифференцируем по t с учетом переменного нижнего предела $\rho(t)$:

$$Q\rho^2 \dot{\rho}(t) - c(t, \rho)\rho^2 \dot{\rho}(t) + \int_{\rho}^L r^2 \partial_t c(t, r) dr + L^2 \{bc^2(t, L) - \mu sp\} = 0.$$

Обозначим плотность потока из гидридной фазы через $I(t)$. Вид I уточним позже. Условием на границе раздела фаз (условием Стефана) является

$$[Q - c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) = -I(t). \quad (1.23)$$

С учетом $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$ из материального баланса получаем

$$\begin{aligned} -I(t)\rho^2(t) + \int_{\rho}^L r^2 \partial_t c(t, r) dr + L^2 \{b(t)c^2(t, L) - \mu s(t)p(t)\} &= 0, \\ I\rho^2 + L^2 \mu sp - L^2 b[A + BL^{-1}]^2 &= \dot{A} \frac{L^3 - \rho^3}{3} + \dot{B} \frac{L^2 - \rho^2}{2}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Уравнение согласовано с (1.20): если выполнено $B \equiv 0$ (гипербола вырождается в прямую), то $c(t, r) = c(t) = A(t)$ и уравнение переходит в (1.20) при $a_i = 0$. Для определения функций $A(t)$ и $B(t)$ нужно еще одно уравнение. Диффузионный приток к поверхности уносится десорбцией:

$$bc^2(t, L) = -D\partial_r c(t, L) \Rightarrow b[A + BL^{-1}]^2 = DBL^{-2}. \quad (1.25)$$

Если подставить это выражение в соотношение (1.24), то получим

$$\dot{A}(t) \frac{L^3 - \rho^3(t)}{3} + \dot{B}(t) \frac{L^2 - \rho^2(t)}{2} = I(t)\rho^2(t) + L^2 \mu s(t)p(t) - D(t)B(t).$$

Из $c(t, L) = A + B/L = \sqrt{BG}/L$, $G \equiv \sqrt{D}/\sqrt{b}$, находим

$$\dot{B} \left[\frac{L^2 - \rho^2}{2} + G \frac{L^3 - \rho^3}{6L\sqrt{B}} - \frac{L^3 - \rho^3}{3L} \right] = I\rho^2 + L^2 \mu sp - DB - \sqrt{BG} \dot{G} \frac{L^3 - \rho^3}{3L}.$$

Преобразуем уравнение движения границы, чтобы формально избежать деления на $\rho \rightarrow 0$: $LA = \sqrt{BG} - B$,

$$\xi \equiv \rho^2, \quad [Q - A - B\rho^{-1}] \dot{\rho} = -I \Rightarrow \dot{\xi} = -2I\xi[(Q - A)\sqrt{\xi} - B]^{-1}.$$

В итоге получаем систему дифференциальных уравнений вида

$$\dot{\xi} = f_1(\xi, B), \quad \dot{B} = f_2(\xi, B), \quad \xi(0) = \rho_0^2. \quad (1.26)$$

Осталось уточнить значение $B(0)$. Возможны варианты. В случае локально равновесной начальной концентрации $c(0, \rho_0) = \bar{c}$ имеем

$$A + B\rho_0^{-1} = \bar{c}, \quad [\sqrt{BG} - B]L^{-1} + B\rho_0^{-1} = \bar{c}, \quad t = 0.$$

Выбираем положительный корень квадратного уравнения по переменной $\sqrt{B(0)}$. Вместо $c(0, \rho_0) = \bar{c}$ можно принять начальное условие

$$I(0) = -D\partial_r c(0, \rho_0) = D(0)B(0)\rho_0^{-2}.$$

Такое начальное условие означает, что распад гидрида в начальный момент ТДС-всплеска соответствует диффузионному отводу на границе фаз и имеет место «мягкий старт» перестройки $c(t, r)$ во времени. Выбор $\rho_0 < L$ ($\rho_0 \approx L$) слабо влияет на график $J(t)$, поскольку водород в основном сосредоточен в гидридном ядре. В качестве моделей распада рассматриваем $I(t) = k(t)Q$, $I(t) = k(t)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$. В последнем случае следует выбирать $c(0, L) = c_0 < \bar{c}$. К моменту t_* окончания гидрида гипербола квазистационара вырождается в прямую $c(t) = A(t)$ и остаточная дегазация идет в соответствии с законом (1.20) при $\rho = 0$, $a_i = 0$: $\dot{c} = 3(\mu sp - bc^2)/L$.

Пусть десорбция поверхностная. Вместо соотношения (1.24) имеем

$$I\rho^2 + L^2[\mu sp - bq^2 - \dot{q}] = \dot{A} \frac{L^3 - \rho^3}{3} + \dot{B} \frac{L^2 - \rho^2}{2}. \quad (1.27)$$

Для поверхностной концентрации $q(t)$ примем уравнение

$$\dot{q}(t) = \mu s(t)p(t) - J(t) + I_s(t), \quad J \equiv bq^2, \quad q_0 \leq \bar{q} = q_{\max}, \quad (1.28)$$

с подстановкой $I_s = -D\partial_r c(t, L) = BD/L^2$. Тогда в соотношении (1.27) [...] = $-I_s$. Для исключения функции A вместо граничного условия (1.25) используем $c(t, L) = gq(t)$ ($A = gq - B/L$), заменяя производную \dot{q} правой частью уравнения (1.28). В итоге вместо системы (1.26) получим

$$\dot{\xi} = F_1(\xi, B, q), \quad \dot{B} = F_2(\xi, B, q), \quad \dot{q} = F_3(B, q).$$

2. Если принять во внимание дефекты материала, то в балансовом соотношении под интегралом по r вместо c будет $c + z$. В итоге для объемной

десорбции получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{B} \left[\frac{L^3 - 3\rho^2 L + 2\rho^3}{6L} + G \frac{L^3 - \rho^3}{6L\sqrt{B}} \right] &= I\rho^2 + L^2 \mu_{sp} - DB - \\ &- \sqrt{B} \dot{G} \frac{L^3 - \rho^3}{3L} - a_1 [\sqrt{B}G - B] \frac{L^3 - \rho^3}{3L} - a_2 B \frac{L^2 - \rho^2}{2} + \\ &+ a_2 \int_{\rho}^L z(t, r) r^2 dr, \quad \dot{z} = a_1 c(t, r) - a_2 z(t, r), \\ \dot{\rho} &= -I(t)[Q - A - B\rho^{-1} - z(t, \rho)]^{-1}, \quad \sqrt{b}G = \sqrt{D}. \end{aligned}$$

Явное выражение $z(t, r) = A_*(t) + B_*(t)/r$ получаем интегрированием линейного уравнения для концентрации z . Это позволяет вычислить оставшийся интеграл по r в первом уравнении. Но в выражения для искомых A_* , B_* войдут интегралы по t от функций времени $A(t)$, $B(t)$.

Накопление на границе раздела фаз. В принципе можно учесть и такую гипотетическую возможность. Выделим тонкий слой (математически — поверхность) на границе раздела фаз. Соображения аналогичны тем, которые приводят к понятию поверхности частицы: нет симметрии сил по радиусу в противоположных направлениях. Для определенности будем иметь в виду вариант с пренебрежимо малыми дефектами металла и объемной десорбцией. В случае с поверхностной десорбцией — без существенных изменений. Обозначим концентрацию на поверхности раздела фаз (сфере радиуса $\rho(t)$) через $q_h(t)$. Смысл уравнения

$$\dot{q}_h(t) = I_h(t) + D(t)\partial_r c(t, \rho(t)) \quad (1.29)$$

состоит в следующем. Лишь часть (пусть и основная) освободившегося водорода уносится диффузией, оставшаяся идет на накопление. Трактуем убывание $q_h(t)$ как накопление с отрицательным знаком ($\dot{q}_h < 0$).

В левой части уравнения материального баланса (1.22) появится дополнительное слагаемое $q_h(t)S(\rho) = 4\pi\rho^2(t)q_h(t)$. Рассмотрим границу в моменты времени t и $t + \Delta t$. В рассуждениях пренебрегаем $o(\Delta t)$, поскольку в итоге делим на $\Delta t \rightarrow 0$. Сквозь сферу радиуса $\rho = \rho(t)$ за время Δt продиффундировало $-D\partial_r c(t, \rho)S(\rho)\Delta t$ атомов. С другой стороны, их количество определяется разностью

$$\begin{aligned} Q[V(\rho) - V(\rho + \dot{\rho}\Delta t)] + q_h(t)S(\rho) - \\ - c(t, \rho)[V(\rho) - V(\rho + \dot{\rho}\Delta t)] - q_h(t + \Delta t)S(\rho + \dot{\rho}\Delta t). \end{aligned}$$

Приравниваем оба выражения и делим на $\Delta t \rightarrow 0$:

$$[Q - c(t, \rho) + 2q_h(t)\rho^{-1}(t)]\dot{\rho}(t) + \dot{q}_h(t) = D(t)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{\rho}.$$

После подстановки \dot{q}_h из уравнения (1.29) получаем условие Стефана в форме

$$[Q - c(t, \rho) + 2q_h(t)\rho^{-1}(t)]\dot{\rho}(t) = -I_h(t). \quad (1.30)$$

Необходимо увязать $q_h(t)$ с объемной концентрацией $c(t, \rho)$. Простейший вариант по аналогии с поверхностью $r = L$: $c(t, \rho) = g_h q_h(t)$. В качестве модели плотности потока распада гидрида примем выражение

$$I_h(t; T, Q, \bar{q}_h, q_h) = k(T)Q [1 - q_h(t)/\bar{q}_h],$$

где \bar{q}_h — максимальная концентрация (монослой) или $\bar{q}_h = g_h \bar{c}$.

Теперь дифференцируем соотношение (1.22) (с добавлением слагаемого $q_h(t)S(\rho)$) и подставляем выражение $\dot{\rho}(t)$ из условия (1.30):

$$\rho^2 D \partial_r c(t, \rho) + \int_{\rho}^L \partial_t c(t, r) r^2 dr + L^2 \{bc^2(t, L) - \mu sp\} = 0.$$

Полагаем $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$, используем граничное условие $bc^2 - \mu sp = -D \partial_r c(t, L)$ и получаем систему уравнений вида (1.26). Распад с ограниченной скоростью гидрида в ядре радиуса $\rho \rightarrow 0$ не сможет конкурировать с нарастающей диффузией и десорбцией со сферы $r = L$. Поэтому $q_h \rightarrow 0$ достаточно быстро при $\rho \rightarrow 0$ и особенность q_h/ρ не опасна. Формально дроби можно избежать заменой $\xi = \rho^2$. Фактически счет можно прекращать при $\rho \ll L$, когда уже $J(t) \approx 0$ по сравнению с основным всплеском.

Модели с учетом изменения объема. При распаде гидрида происходит увеличение плотности (уменьшение объема). Это связано с перестройкой решетки. Для некоторых гидридов эффект достигает нескольких десятков процентов. Расширение при нагреве значительно меньше. Обозначим через γ коэффициент сжатия: если в β -фазе образец занимает объем V , то в α -фазе его объем равен γV , $\gamma < 1$. Считаем $\gamma = \text{const}$ при $T \in [T^-, T^+]$. Для определенности остановимся именно на сжатии, хотя некоторые гидриды демонстрируют «в порядке исключения» противоположное поведение ($\gamma > 1$) [23]. Значение γ относительно легко определяется экспериментально. В процессе дегидрирования подвижной (свободной) становится не только граница раздела фаз, но и внешняя граница частицы $r = L = L(t)$, $\dot{L} < 0$. Сжавшийся внутренний шаровой слой приводит к уменьшению $L(t)$ настолько, чтобы «пропавший» объем равнялся уменьшению объема частицы. Отсюда, сокращая множитель, получаем соотношение между $\rho(t)$ и $L(t)$: $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$. Внутреннее сжатие приводит к росту напряжений: порошок гидрида измельчается в течение нескольких циклов гидрирования/дегидрирования. Имеем в виду «стабилизировавшиеся»

размеры частиц, когда напряжения не достигают критических значений. Внесем необходимые изменения в модели.

Рассмотрим балансовое соотношение для простейшей модели на I этапе дегидрирования (перед формулой (1.14)). Слева $L = L_0 = L(0)$, справа $L = L(t)$, $S(L)$ — под знаком интеграла по времени t . С учетом $\rho_0 = L_0$, $L = L(t) = L(\rho(t))$ после дифференцирования получаем

$$\begin{aligned} \{\mu sp - b\bar{c}^2\}L^2 &= [Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})]\rho^2\dot{\rho} = [Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})]L^2\dot{L}(1 - \gamma)^{-1}, \\ L(t) &= \frac{1 - \gamma}{Q - \gamma(\bar{c} + \bar{z})} \int_0^t \{\mu sp - b\bar{c}^2\} d\tau + L_0. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Заметим, что сжатие приводит к снижению скорости движения границы раздела фаз. По функции времени $L(t)$ однозначно определяется $\rho(t)$. Если явно выразить ρ^3 , то в соответствующей формуле знаменатель $(1 - \gamma)$ сокращается и при $\gamma = 1$ получаем выражение (1.14), где $L = L_0$. Этапу дегазации α -фазы соответствует модель (1.15) при $L = L_* = L(t_*)$.

В модели с переключением для определения $t = t_s$ следует в равенство (1.16) подставить полученное выражение $L(t)$ и соответствующее $\rho(t)$ из $(1 - \gamma)[L_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$. В балансовом соотношении справа имеем

$$QV(\rho(t_s)) + [\bar{c} + \bar{z}][V(L(t_s)) - V(\rho(t_s))],$$

а слева $L = L(t)$, площадь поверхности $S(L)$ — под знаком интеграла по t . В соотношении (1.17) следует заменить $[Q - c - z]$ на $[Q - \gamma(c + z)]$. Материальный баланс у границы раздела фаз:

$$Q\Delta V - (c + z)\gamma\Delta V = -IS(\rho)\Delta t + o(\Delta t) \quad (\Delta V < 0).$$

Так что в условии Стефана (1.18) вместо $c + z$ будет $\gamma(c + z)$. Скорость $|\dot{\rho}|$ немного снижается за счет $\gamma < 1$. Уравнение (1.19) корректируется:

$$[L^3 - \rho^3]\dot{c} = 3\left[I\rho^2 + \{\mu sp - bc^2\}L^2\right] - \dot{z}[L^3 - \rho^3], \quad L = L(\rho).$$

Кратко остановимся на модели с быстрой диффузией и объемной десорбцией. Скорость диффузии такова, что эффект сжатия (движущаяся навстречу среда) существенно не меняет гиперболический характер распределения $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$ растворенного в металле водорода. В балансе (1.22) будет L^2 под знаком интеграла по t и $L = L(\rho)$ из $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$. Как обычно, сокращенно обозначаем $L(t) = L(\rho(t))$. При дифференцировании балансового соотношения по t возникает дополнительное слагаемое

$$L^2(t)\dot{L}(t)c(t, L) = (1 - \gamma)\rho^2(t)\dot{\rho}(t)c(t, L).$$

В условии Стефана (1.23) концентрация на границе раздела фаз $c(t, \rho)$ приобретает множитель γ . Вместо уравнения (1.24) имеем

$$\begin{aligned} I\rho^2 + [c(t, \rho) - c(t, L)](1 - \gamma)\rho^2\dot{\rho} + [\mu sp - bc^2(t, L)]L^2 = \\ = \dot{A} \frac{L^3 - \rho^3}{3} + \dot{B} \frac{L^2 - \rho^2}{2}, \quad c(t, r) = A(t) + B(t)r^{-1}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Если концентрация растворенного атомарного водорода в α -фазе равномерна, то получаем уравнение (1.19): $c(t, r) = c(t) = A(t)$, $B = 0$, $\dot{z} = 0$. Сжатие учитывается множителем γ при концентрации $c(t, \rho) = c(t)$ в условии (1.23). Без учета сжатия ($\gamma = 1$) имеем соотношение (1.24).

Остальные модели дегидрирования корректируются аналогичным образом. Заметим, что $L_* = L_0\gamma^{1/3}$ и в каждом конкретном случае следует решить, усложнять ли модель. Тем более, что сжатие частично компенсируется расширением вследствие нагрева. С целью ориентировки уточним: для дигирида эрбия $\gamma = 9/10$, для дигирида титана — уже $3/4$.

Результаты вычислительных экспериментов. Будем ориентироваться на достаточно мощную вакуумную систему, пренебрегая десорбцией ($\mu sp \approx 0$). На рисунках, иллюстрирующих влияние различных кинетических параметров, изображены графики плотности десорбционного потока, концентрации растворенного водорода и движущейся границы раздела фаз при линейном нагреве. Значения параметров соответствуют кривым по порядку убывания максимума. Единица измерения линейных размеров — сантиметр, температуры — градус Кельвина, времени — секунда. Крестиком отмечается момент переключения (равенства потоков распада и десорбции), кружком — момент окончания распада гидрида. Распределение частиц порошка по радиусам нормальное: средний радиус частицы $\bar{L} = 5 \times 10^{-3}$ см, $\sigma = 10^{-3}$ см. При моделировании для сглаживания использовался дискретный набор из 15 радиусов. Этого оказалось достаточно для сглаживания усредненной плотности десорбционного потока.

На рис. 1.7 приведены графики ТДС-спектра $J(T)$ для простейшей модели. Общие параметры следующие: $b_0 = 1.7 \times 10^{-20}$ см⁴/с, $E_b = 112$ КДж, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.5 \cdot 10^{22}$ см⁻³, $\dot{T} = 0.3$ К/с, $T(0) = 670$ К, $L = 5 \times 10^{-3}$ см, $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.1$. Изменения по убыванию максимума: $L = L_{\max} = 8 \times 10^{-3}$, с распределением частиц порошка по радиусам, $L = L_{\min} = 2 \times 10^{-3}$ и сглаженный ловушками ($L = 5 \times 10^{-3}$, $a_1 = 0.5$). На рис. 1.8 приведены график $J(T)$ с учетом распределения частиц порошка по радиусам, кривые масштабированной концентрации $c \max J / [1.5 \max c]$ и движущейся границы $\rho \max J / [2 \max \rho]$ для частицы среднего радиуса в модели с переключением. Значения параметров следующие: $b_0 = 6 \times 10^{-20}$, $E_b = 120$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.5 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$,

$k_0 = 5 \times 10^{-5}$, $E_k = 0$, $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.1$. Изменения параметров модели для рис. 1.9: $b_0 = 6 \times 10^{-20}$, $E_b = 110$, $a_1 = 0.25$; $b_0 = 6 \times 10^{-20}$, $E_b = 120$, $a_1 = 0.35$; $b_0 = 2 \times 10^{-21}$, $E_b = 120$, $a_1 = 0.35$. На врезке изображена окрестность максимума. Первый график острый, два других сглажены ловушками. Рис. 1.10 иллюстрирует влияние ловушек для модели с переключением. Базовые параметры те же, укажем изменения: $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.5$; $a_1 = 0.4$, $a_2 = 0.4$; $a_1 = 0.5$, $a_2 = 0.1$. Если коэффициент поглощения водорода не превышает коэффициента выделения, то график острый. В противном случае наблюдается сглаживание. Параметры рис. 1.11: $b_0 = 6 \times 10^{-18}$, $E_b = 157$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.7 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$, $k_0 = 5 \times 10^{-5}$, $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.1$. Вариации энергии активации следующие: $E_k = 5; 10; 15$. Рис. 1.12 иллюстрирует влияние скорости нагрева для модели с поверхностью. Параметры: $b_0 = 10^{-9}$, $E_b = 202$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $g_0 = 2.25 \times 10^4$, $E_g = 0$, $Q = 7.0477 \times 10^{23}$, $T(0) = 670$, $L = 7.5 \times 10^{-5}$, $k_0 = 0.15$, $E_k = 100$, $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.1$. Изменения скорости нагрева: $\dot{T} = 0.4; 0.3; 0.2$. На рис. 1.13 приведены график $J(T)$, масштабированные кривые $A \max J / [1.2 \max A]$, $B \max J / [2 \max B]$ для модели с относительно быстрой диффузией. Значения параметров: $b_0 = 3 \times 10^{-20}$, $E_b = 120$, $D_0 = 8 \times 10^{-4}$, $E_D = 50$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.5535 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$, $\rho_0/L = 0.96$, $k_0 = 5 \times 10^{-5}$, $E_k = 25$. На рис. 1.14 слева представлена аппроксимация экспериментальных данных $J_{ex}(T)$ (ErH_2 , см. [147]) моделью с саморегулированием скорости распада гидрида: $I(t) = k(t)Q[1 - c(t)/\bar{c}]$. Параметры следующие: $b_0 = 9 \times 10^{-18}$, $E_b = 156$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.7 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$, $k_0 = 5 \times 10^{-5}$, $E_k = 3$, $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.083$. Аппроксимация тех же данных (изображение на рис. сдвинуто вправо) приведена для модели с переключением и сжатием: $b_0 = 6 \times 10^{-20}$, $E_b = 121$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.5 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$, $k_0 = 1.2 \times 10^{-5}$, $E_k = 0$, $a_1 = 0.15$, $a_2 = 0.02$, $\gamma = 0.9$. Итак, удовлетворительно аппроксимировать экспериментальную кривую (погрешность данных оценивается в пределах 20%) можно в рамках различных моделей. Информации при линейном нагреве не хватает, чтобы выбрать сценарий дегидрирования. Необходимы дополнительные эксперименты с различными скоростями и даже законами нагрева. Для определенности остановимся на модели с саморегулированием скорости распада. По-видимому, нетрудно реализовать пилообразный закон нагрева-охлаждения (рис. 1.15). Период равен 500 s, $T(0) = T_{\min} = 670K$, $T_{\max} = 938K$. Скорости нагрева и охлаждения равны. Наряду с $J(t)$ приведены графики $c \max J / [1.5 \max c]$ и $\rho \max J / [2 \max \rho]$. Параметры: $b_0 = 6 \times 10^{-18}$, $E_b = 157$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.7 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$, $k_0 = 5 \times 10^{-5}$, $E_k = 5$, $a_1 = 0.1$,

$a_2 = 0.1$. Рис. 1.16 соответствует модели с переключением с учетом и без изменения объема в процессе дегидрирования. Графики плотности потока и движущейся границы раздела фаз для модели с изменением объема располагаются выше (при сжатии уменьшается площадь поверхности частиц). Значения параметров следующие: $b_0 = 6 \times 10^{-20}$, $E_b = 121$, $\bar{c} = \eta Q$, $\eta = 0.15$, $Q = 1.5 \times 10^{22}$, $\dot{T} = 0.3$, $T(0) = 670$, $L = 5 \times 10^{-3}$, $k_0 = 10^{-5}$, $E_k = 0$, $\gamma = 3/4$, $a_1 = 0.1$, $a_2 = 0.2$.

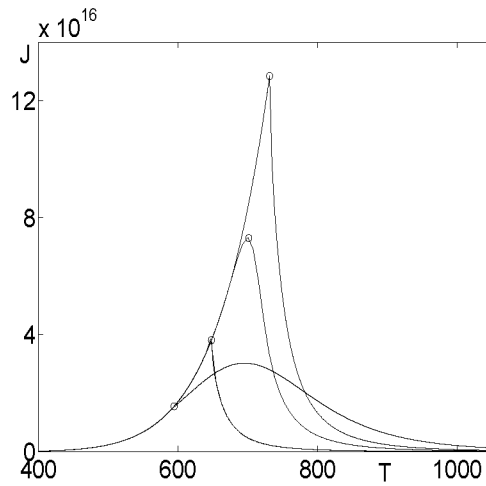


Рис. 1.7. Простейшая модель.

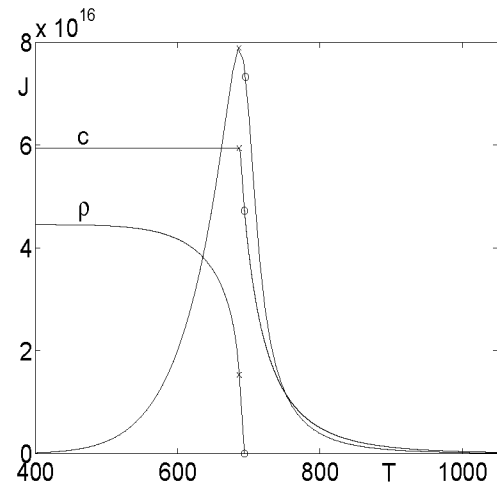


Рис. 1.8. Переключение.

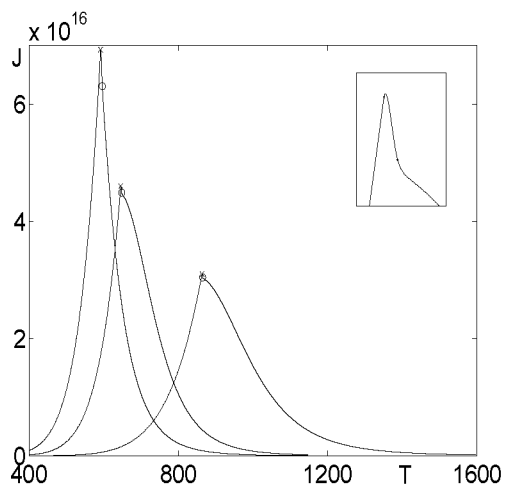
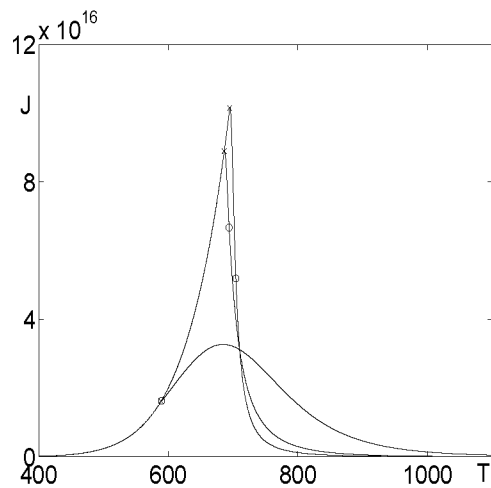
Рис. 1.9. Влияние E_b и b_0 .

Рис. 1.10. Влияние ловушек.

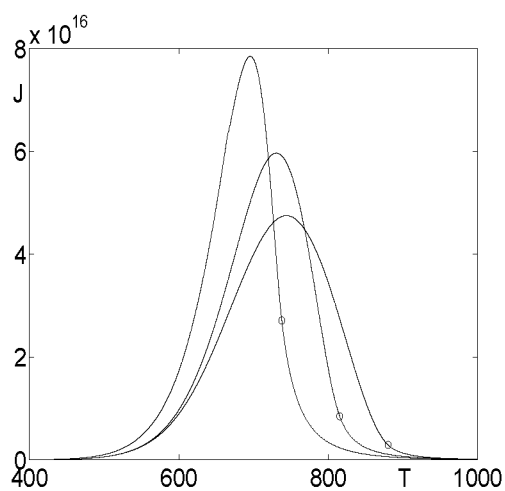
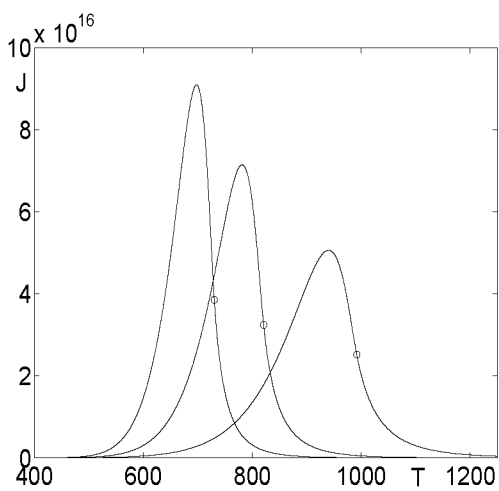
Рис. 1.11. Влияние E_k .

Рис. 1.12. Скорости нагрева.

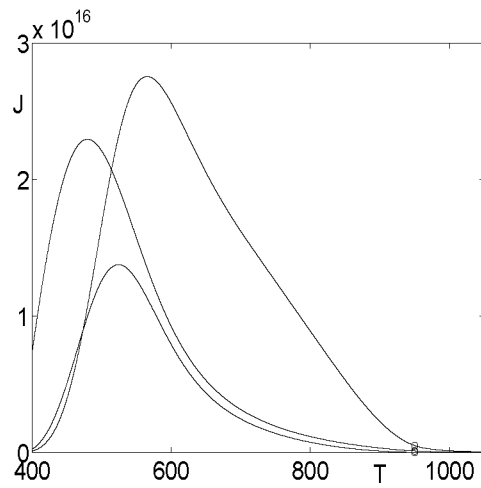


Рис. 1.13. Быстрая диффузия.

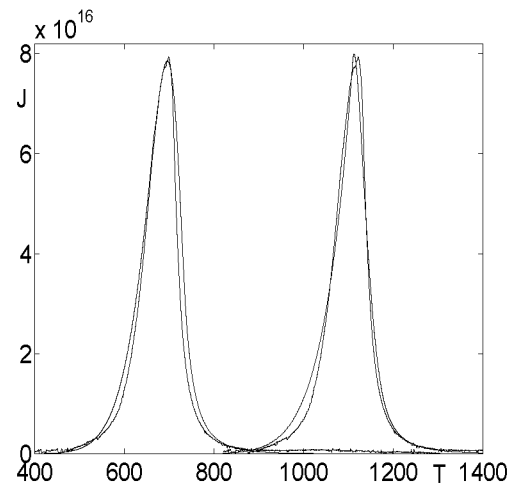


Рис. 1.14. Эксперимент.

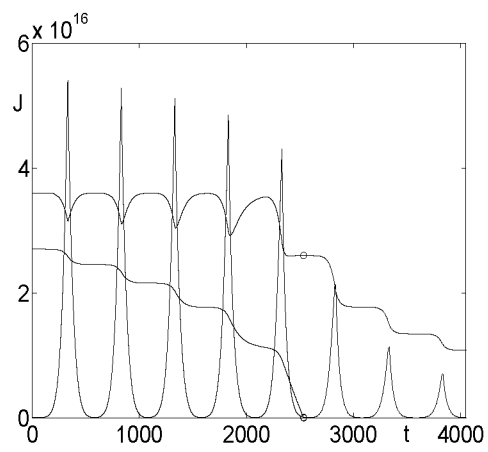


Рис. 1.15. Пилообразный нагрев.

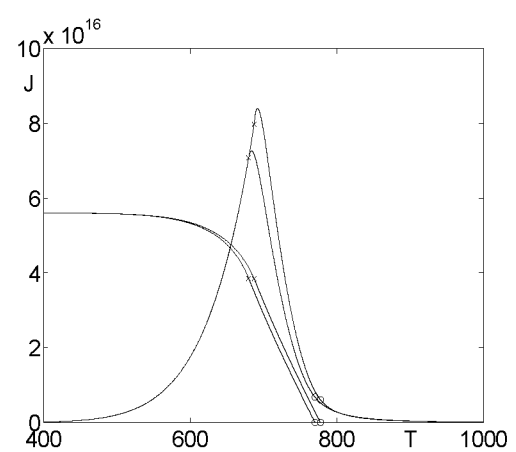


Рис. 1.16. Изменение объема.

2. ДИФФУЗИОННАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА

Перейдем к модели дегидрирования, когда одним из лимитирующих факторов является диффузия. Следуем автономному стилю изложения.

2.1. Основные предположения

Имея в виду общий поток термодесорбции водорода из порошкообразного материала, рассмотрим в порядке модельного усреднения по большому числу частиц шар радиуса L , а в нем гидридное ядро радиуса ρ (β -фаза). Слой толщины $(L - \rho)$ — металл с растворенным водородом (α -фаза). Дополнительный учет распределения частиц по радиусу является лишь техническим моментом при численном моделировании. Возможны варианты: например, гидридом является тригидрид ErH_3 , а вместо металла дигидрид ErH_2 . В общем случае у гидридов MeH_σ индекс σ нецелый. Условия ТДС-эксперимента (в частности, диапазон и скорость нагрева) соответствуют двухфазной области и разложению β -фазы с последующей α -дегазацией.

Пусть $q(t)$ — поверхностная концентрация атомов H на сфере радиуса L , $c_\beta = Q$ — концентрация H в гидридной β -фазе, $c_\alpha = c$ — в α -фазе (твердом растворе). Считаем, что при монотонном медленном нагреве в процессе всплеска дегидрирования (пик ТДС-спектра) $Q = c_\beta^{crit} = \text{const}$, ядро радиуса $\rho = \rho(t)$ сжимается, а $c = c(t, r)$, $r \in [\rho, L]$, вследствие сферической симметрии. Избыточный по отношению к критическому уровню c_β^{crit} водород диффузионным путем уже покинул гидрид и процесс идет преимущественно по механизму распада β -фазы. Обозначим равновесную концентрацию H в растворе через $\bar{c} = \bar{c}(T)$. В достаточно узких температурных диапазонах $T \in [T^-, T^+]$, соответствующих рассматриваемым пикам десорбции, считаем пока вполне удовлетворительной аппроксимацию $\bar{c}(T) \approx \bar{c} = \text{const}$. Учет температурных зависимостей $Q(T) = c_\beta^{crit}$, $\bar{c}(T) = c_\alpha^{eq}$ приводит лишь к корректировке технических выкладок. Функции $Q(T)$, $\bar{c}(T)$ можно брать из РТС-диаграмм [23]. Но в динамике такое приближение разумно только на границе раздела фаз в режиме квазиравновесия.

Остановимся на проблеме температурного контроля. Обычно нагрев внешнего слоя α -фазы реализуют линейным: $T_L(t) \equiv T(t, L) = T_0 + vt$. Погрешность оценить довольно трудно. Вместо явного выражения $T_L(t)$ можно воспользоваться моделью нагрева излучением $\dot{T}_L(t) = \nu(T_L)(T_e^4 - T_L^4)$, где T_e — температура стенок капсулы, в которой в режиме вакуумирования находится порция порошка. Длительное время нагрев практически линеен (в порядке аналогии см. § 6 главы III). Сложнее учесть тепловые эффекты химических реакций. Адсорбция связана с тепловыделением, а разложение гидрида с теплопоглощением. Прямое измерение температуры

T_L затруднительно. С уменьшением скорости откачки это сделать легче вследствие высокой теплопроводности газообразного водорода. Но увеличение давления приводит к необходимости учета плотности потока ресорбции μsp . Значительное увеличение скорости внешнего нагрева приводит к неравномерному прогреву порошка. В растущем слое α -фазы температура уменьшается по мере приближения к ядру. Градиенты концентрации и температуры приводят к эффектам термодиффузии и переноса тепла диффундирующими частицами. В описанных выше условиях ТДС-эксперимента теплопередача значительно быстрее диффузии, что позволяет не усложнять модель. Считаем, что закон нагрева $T_L(t)$ задан (входные данные), для определенности $T_L(t) = T_0 + vt$. Пока предполагаем прогрев слоя α -фазы равномерным ($T(t) = T_L(t)$). Распределение $T(t, r)$ в форме квазистационара учтем позже в порядке обобщения. Температурную зависимость отражаем в коэффициентах модели. Подвод тепла к границе раздела фаз «утилизируется» распадом гидрида: в ядре концентрация $Q = \text{const}$ и оно не успевает существенно нагреваться (характерно для солеподобных гидридов при $v \ll 1$). Таким образом, вопросы теплового контроля требуют пристального внимания и уточнения в конкретных условиях эксперимента.

Перейдем к модели баланса потоков вблизи поверхности. Пусть I_s — разность плотностей потоков атомов H из объема на поверхность и обратно:

$$I_s(t) = k^+(T)c(t, L)(1 - \theta^-) - k^-(T)q(t)(1 - \theta^+), \quad (2.1)$$

Здесь $\theta^+ = c(t, L)/\bar{c}$, $\theta^- = q(t)/\bar{q}$, \bar{q} — равновесная поверхностная концентрация, соответствующая \bar{c} . Коэффициенты скоростей k^+ , k^- выхода атомов H из объема на поверхность и перехода в раствор считаем аррениусовскими по температуре. Если \bar{q} соответствует практически полному заполнению сорбционных центров на поверхности и даже монослою, то $\theta^- = q(t)/\bar{q} = \theta$ — степень заполнения поверхности. Аналогично интерпретируется θ^+ . По постановке ТДС-эксперимента в условиях вакуумирования $c(t, L) \leq \bar{c}$, $q(t) \leq \bar{q}$. Что касается разности I_s , то в диффузионном случае в силу материального баланса $I_s(t) = -D(t)\partial_r c(t, L)$, где $D(t) \equiv D(T(t))$.

Прокомментируем соотношение (2.1). Чем больше приповерхностная объемная концентрация, тем больше выход атомов на поверхность, но «тормозящим» параметром является степень заполнения поверхности. Аналогично интерпретируется вычитаемое справа в (2.1). Можно использовать и вероятностную интерпретацию. При $I_s(t) < 0$ имеем отток атомов H от поверхности в объем. Равновесные значения \bar{c} и \bar{q} связаны соотношением

$$\bar{c} = g\bar{q}, \quad g = k^-/k^+, \quad g(T) = g_0 \exp\{G/[RT]\}, \quad G = E_{k^+} - E_{k^-}. \quad (2.2)$$

Эту связь можно получить формальным предельным переходом. Обозначим $\varepsilon^- = 1 - \theta^-$, $\varepsilon^+ = 1 - \theta^+$. При «стремлении» ситуации к равнове-

сию бесконечно малые ε^- , ε^+ эквивалентны ($\varepsilon^+/\varepsilon^- \rightarrow 1$), а I_s имеет более высокий порядок малости: $\varepsilon = \max(\varepsilon^-, \varepsilon^+)$, $I_s = o(\varepsilon)$. Деля (2.1) на ε в пределе получаем прямую пропорциональность (2.2). В принципе можно считать (2.2) независимым уравнением модели (g — новый параметр). Величина $G = E_{k^+} - E_{k^-}$ может иметь разный знак. Для формального единообразия обозначим $E_g \equiv -G$. Считаем, что энергии активации E_{k^+} , E_{k^-} близки в относительно узких пределах пиков ТДС-спектра, т. е. $G \approx 0$ и в этом смысле поверхность изотропна. Итак, $g(t) \equiv g(T(t))$ слабо зависит от температуры. Такое приближение вполне работоспособно в условиях экспериментальных погрешностей, оцениваемых десятками процентов.

Перейдем к упрощению соотношения (2.1) в условиях, когда текущие концентрации $c(t, L)$, $q(t)$ относительно малы. Произведениями $c(t, L)\theta^-$, $q(t)\theta^+$, имеющими более высокий порядок малости, можно пренебречь: $I_s(t) = k^+(T)c(t, L) - k^-(T)q(t)$. Если, к тому же, поток I_s относительно мал ($I_s(t) = -D(t)\partial_r c(t, L)$ и диффузия медленная по сравнению с выходом/растворением), то получаем квазиравновесие на поверхности: $c(t, L) = gq(t)$, $g = k^-/k^+$. Динамика $q(t)$ описывается с учетом адсорбционно-десорбционных процессов: $\dot{q} = \mu sp - bq^2 + I_s$ ($[b] = \text{см}^2/\text{с}$). Когда материал «пористый» и накопление атомов водорода на поверхности несущественно, модель упрощается: диффузионный приток уносится объемной десорбцией ($D\partial_r c(t, L) = -bc^2(t, L)$, $[b] = \text{см}^4/\text{с}$). Такая модель соответствует также учету многостадийного обратимого процесса «газ-поверхность-раствор» обобщенным (эффективным) коэффициентом рекомбинации b . При глубоком вакуумировании ресорбцией можно пренебречь ($\mu sp \approx 0$).

2.2. Объемная и поверхностная десорбция

Уравнение баланса вещества. Начнем с рассмотрения кинетики ТДС-дегидрирования частицы радиуса L с учетом диффузии, объемной десорбции и динамики свободной границы фазового перехода металл-гидрид. Ресорбцией и захватом пренебрегаем ($\mu sp \approx 0$, $a_i = 0$). В момент времени $t = 0$ (начало всплеска десорбции) в сферическом слое $\rho_0 \leq r \leq L$ имеется распределение $c(0, r) = \varphi(r)$. Начальная корка α -фазы образуется в результате десорбции водорода в вакуум, пока должная активация процесса дегидрирования еще не достигнута. Пока β -фаза устойчива, водород покидает гидрид диффузионным путем до достижения критической концентрации $c_\beta = Q$ (считаем $Q = \text{const}$, $T \in [T^-, T^+]$). Для индивидуальной достаточно крупной частицы распад гидрида начинается «островками» (в окрестности дефектов поверхности), которые затем сливаются в растущий слой α -фазы. Моделирование этого начального этапа является

самостоятельной задачей. Как уже отмечалось, речь идет об усредненном сценарии дегидрирования порции порошкообразного материала.

Начиная с характерной длины $(L - \rho_0)$ существенную роль при дальнейшем нагреве $(t > 0)$ играет диффузия:

$$\partial_t c = D(t)(\partial_r^2 c + 2r^{-1}\partial_r c), \quad \rho(t) < r < L, \quad D(t) \equiv D(T(t)). \quad (2.3)$$

Здесь $\rho(t)$ — движущаяся в процессе нагрева граница (радиус) между металлом с растворенным водородом и уменьшающимся гидридным ядром, $\rho(0) = \rho_0$. Момент времени t_* определим условием $\rho(t_*) = 0$. Дальнейшая дегазация проходит по сценарию диффузии атомов водорода в металле и десорбции. Рассмотрим баланс вещества при $t = 0$ и $t > 0$ ($\rho = \rho(t)$):

$$\begin{aligned} QV(\rho_0) + \int_{W(L, \rho_0)} \varphi(r) dV = QV(\rho) + \int_{W(L, \rho)} c(t, r) dV + \\ + S(L) \int_0^t b(\tau) c^2(\tau, L) d\tau. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Здесь $W(L, \rho) = B(L) \setminus B(\rho)$ — шаровой слой, $B(\rho)$ — шар радиуса ρ , $V(\rho)$ — его объем, $S(\rho)$ — площадь сферы, $b(t) \equiv b(T(t))$ — коэффициент объемной десорбции или эффективной рекомбинации. В сферических координатах

$$\int_{W(L, \rho)} c(t, r) dV = 4\pi \int_{\rho(t)}^L c(t, r) r^2 dr, \quad \int_{W(L, \rho_0)} \varphi(r) dV = 4\pi \int_{\rho_0}^L \varphi(r) r^2 dr.$$

Продифференцируем (2.4) по t с учетом полученных выражений:

$$0 = Q\dot{V} + 4\pi \int_{\rho(t)}^L \partial_t c(t, r) r^2 dr - 4\pi \rho^2 c(t, \rho) \dot{\rho} + b(t) c^2(t, L) S(L). \quad (2.5)$$

Вычисляя интеграл с учетом уравнения диффузии (2.3), получим:

$$\begin{aligned} \int_{\rho(t)}^L r^2 D(t) \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right] dr = DL^2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L - D\rho^2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho}, \\ (Q - c(t, \rho)) \rho^2 \dot{\rho} + DL^2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L - D\rho^2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho} + bc^2(t, L) L^2 = 0. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Условие на границе раздела фаз. Перейдем к рассмотрению границы раздела фаз $r \approx \rho$. Для близких моментов времени t и $t + dt$ ($dt > 0$) обозначим толщину сферического слоя, образовавшегося в результате дегидрирования за время dt , через $\delta\rho = \rho(t) - \rho(t + dt)$. Его объем $\delta V =$

$V(\rho) - V(\rho(t + dt))$. В момент t в шаровом слое толщины $\delta\rho$ было $Q\delta V$ атомов водорода, в $t + dt$ там уже растворенный водород в количестве

$$\int_{W(\rho, \rho-\delta\rho)} c(t, r) dV = 4\pi \int_{\rho-\delta\rho}^{\rho} c(t, r) r^2 dr = 4\pi \rho^2 c(t, \rho) \delta\rho + o(\delta\rho).$$

Разность этих величин — то, что покинуло слой (с точностью до $o(dt)$):

$$\begin{aligned} Q\delta V - 4\pi \rho^2 c(t, \rho) \delta\rho &= -Q\dot{V}dt + 4\pi \rho^2 c(t, \rho) \dot{\rho} dt = \\ &= -4\pi \rho^2 Q \dot{\rho} dt + 4\pi \rho^2 c(t, \rho) \dot{\rho} dt = -4\pi \rho^2 (Q - c(t, \rho)) \dot{\rho} dt. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Эта разность может быть выражена через поток распада гидрида. Освободившийся водород уносится диффузией. В силу закона Фика плотность диффузионного потока определяется выражением

$$\vec{J}(t, \vec{x}) = -D(t) \operatorname{grad} c(t, \vec{x}) = -D(t) \partial_r c \cdot r^{-1} \vec{x}, \quad \vec{x} = (x, y, z)'$$

Количество водорода, прошедшее за отрезок времени $[t, t + dt]$ через сферу $\partial B(\rho)$ радиуса $\rho(t)$ в направлении нормали $\vec{n} = \vec{x}/r$ равно

$$\int_t^{t+dt} \int_{\partial B(\rho)} \vec{J} \cdot \vec{n} dS d\tau = - \int_t^{t+dt} d\tau \int_{\partial B(\rho)} D(\tau) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho} dS = -4\pi \rho^2 D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho} dt + o(dt).$$

Сравнивая с результатом (2.7), приходим к соотношению

$$[Q - c(t, \rho(t))] \dot{\rho}(t) = D(t) \partial_r c(t, \rho(t)). \quad (2.8)$$

В общей терминологии это условие Стефана на границе раздела фаз.

Граничное условие и начальное распределение. Подставляя уравнение (2.8) в (2.6), получаем соотношение

$$D(t) \partial_r c(t, L) = -b(t) c^2(t, L). \quad (2.9)$$

Заметим, что если принять это граничное условие из физических соображений баланса потоков у поверхности частицы, то закон (2.8) движения границы раздела фаз (условие Стефана) получается вследствие (2.6).

В пределе при $t = 0$ имеем ограничение на начальные данные:

$$D(0) \varphi'(L) = -b(0) \varphi^2(L). \quad (2.10)$$

Объемная десорбция по постановке ТДС-эксперимента инициирует нетривиальное распределение растворенного водорода в начальном слое. До начала пика десорбции граница раздела фаз движется медленно. Это дает основание искать начальное распределение в форме квазистационара.

Уравнению диффузии удовлетворяет независимая от времени функция $\varphi(r) = A + B/r$, которая получается интегрированием (2.3), когда в относительном масштабе $\partial_t c = 0$ ($\partial_t c/D \approx 0$). Примем $\varphi(r)$ за начальное распределение в слое $r \in [\rho_0, L]$: объемная десорбция приводит к «нелинейному квазиравновесию», $\varphi(L) < \varphi(\rho_0)$. Таким образом, когда граница на начальном этапе движется очень медленно, вид распределения водорода почти не будет меняться со временем. Естественнo назвать такое распределение квазистационаром. Обозначим $c(0, L) = c_0$, тогда:

$$\varphi(\rho_0) = \bar{c}, \varphi(L) = c_0 < \bar{c} \Rightarrow \varphi(r) = \frac{Lc_0 - \bar{c}\rho_0}{L - \rho_0} + L\rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{(L - \rho_0)} \frac{1}{r}. \quad (2.11)$$

Неопределенное пока значение приповерхностной концентрации c_0 определяется из условия (2.10) на начальное распределение:

$$b(0)c_0^2 = D(0)(\bar{c} - c_0)\rho_0[(L - \rho_0)L]^{-1}. \quad (2.12)$$

Это квадратное уравнение относительно c_0 , корни вещественны и разных знаков, так что приповерхностная концентрация определяется однозначно. Получена связь начальных параметров десорбции и диффузии с начальными приповерхностной концентрацией и толщиной корки. После этих уточнений уже можно в прямой задаче корректно численно интегрировать уравнение движения границы с учетом начальных условий

$$(Q - \bar{c})\dot{\rho}(0) = D(0)\varphi'(\rho_0) = -b(0)c_0^2\rho_0^{-2}L^2. \quad (2.13)$$

Модель с диффузией и учетом поверхности. В отличие от модели с объемной десорбцией, которая инициирует ограничение (2.10), поверхность является определенным барьером и формально допускает равновесное начальное распределение $c(0, r) = \varphi(r) = \bar{c}$, $r \in [\rho_0, L]$.

Рассмотрим, как и выше, материальный баланс:

$$\begin{aligned} q(0)S(L) + QV(\rho_0) + (V(L) - V(\rho_0))\bar{c} = \\ = q(t)S(L) + QV(\rho(t)) + \int_{W(L, \rho)} c(t, r) dV + \int_0^t bq^2 d\tau S(L). \end{aligned} \quad (2.14)$$

В соотношениях (2.14) и (2.4) коэффициенты десорбции b обозначаем одним символом, хотя это разные величины (включая размерность). Дифференцируя по времени и упрощая с учетом уравнения диффузии (2.3) и условия Стефана (2.8), получим уравнение

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) - D(t)\partial_r c(t, L). \quad (2.15)$$

Нелинейное динамическое граничное условие следует рассматривать совместно со связью поверхностной и приповерхностной объемной концентраций, например, в форме квазиравновесия $c(t, L) = gq(t)$ или более сложного соотношения (2.1) после подстановки $I_s(t) = -D\partial_r c(t, L)$:

$$k^+(t)c(t, L)(1 - \theta^-) - k^-(t)q(t)(1 - \theta^+) = -D(t)\partial_r c(t, L).$$

Распад гидрида и равновесие на границе раздела фаз. Примем следующую модель для плотности потока распада гидрида:

$$I_h = k(T)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}], \quad k(T) = k_0 \exp\{-E_k/RT\}. \quad (2.16)$$

На границе раздела фаз необходимо краевое условие. Полагая, что освободившийся водород уносится диффузией, получаем граничное условие

$$k(t)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}] = -D(t)\partial_r c(t, \rho(t)), \quad k(t) \equiv k(T(t)). \quad (2.17)$$

Из соотношения (2.17) видно, что если потенциальная скорость распада велика ($kQ \gg 1$), значительно превосходя возможности диффузии, то $c(t, \rho) \approx \bar{c}$ — гидрид распадается, успевая локально поддерживать почти равновесную концентрацию растворенного атомарного водорода.

Краевые задачи. Модель с поверхностной десорбцией:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right], \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (\rho(t), L), \quad (2.18)$$

$$c(0, r) = \varphi(r) = \bar{c}, \quad r \in [\rho_0, L], \quad \rho_0 < L,$$

$$[Q - c(t, \rho(t))] \frac{d\rho}{dt} = D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0, \quad (2.19)$$

$$I_h[t; T, Q, \bar{c}, c] \equiv k(t)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}] = -D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad (2.20)$$

$$k^+(t)c(t, L)(1 - \theta^-) - k^-(t)q(t)(1 - \theta^+) = -D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad (2.21)$$

$$\theta^- = q/\bar{q}, \quad \theta^+ = c(t, L)/\bar{c}, \quad \bar{c} = g\bar{q}, \quad g = k^-/k^+,$$

$$\frac{dq}{dt} = -b(t)q^2(t) - D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad t \in [0, t_*], \quad q(0) = \bar{q}. \quad (2.22)$$

Граничное условие (2.21) можно упростить, опуская множители $(1 - \theta^\pm)$, или заменить на условие быстрого растворения $c(t, L) = gq(t)$.

Напомним начальный сценарий и, косвенно, соответствующий диапазон экспериментальных условий. Вакуумирование и медленный нагрев приводят к разложению гидрида. Имеется в виду модельная частица как результат усреднения по большому числу реальных частиц «неправильной» формы, достаточно большого размера и «сетью» зародышей α -фазы снаружи. Толщина «досягаемости» объемной десорбции $L - \rho_0$ определяется степенью устойчивости решетки гидрида и химических связей. Пока температура недостаточно высока, этот процесс (вместе с диффундирующим в гидриде водородом) поддерживает практически равновесное равномерное распределение атомов водорода в растворе. Когда концентрация в гидриде достигнет критического уровня $c_\beta^{crit} = Q$ и температура станет достаточной (начинаем новый отсчет времени), активировавшаяся десорбция начинает интенсивно понижать поверхностную концентрацию в соответствии с уравнением (2.22). Это повлечет падение уровня $c(t, L)$, возникновение градиента концентрации водорода в приповерхностном объеме и затем понижение концентрации на границе раздела фаз. Гидридное ядро начнет уменьшаться. Все параметры модели считаем аррениусовскими по $T(t)$.

Замечание 1. Возможно, корректнее квазистационарное описание

$$c(0, r) = \varphi(r) = A + Br^{-1}, \quad \varphi(L) = c_0 < \varphi(\rho_0) = c_h < \bar{c}.$$

Подставляя линейное выражение $B = B(c_0, c_h)$ в граничные условия (2.20), (2.21) при $t = 0$, получаем с учетом $q(0) = q_0 = c_0/g$ систему уравнений для c_0, c_h . Вместо $c_0 = gq_0$ можно использовать и условие мягкого старта на поверхности $\dot{q}(0) = 0$. Спасает то обстоятельство, что начальное распределение в тонкой корке практически не влияет на всплеск десорбции, когда начинает интенсивно распадаться основная масса гидрида.

Если лимитирующими являются диффузия и десорбция (потенциальная скорость распада гидрида kQ и скорости поверхностных процессов относительно велики), то получаем модель с локальным равновесием на подвижной границе и быстрым растворением на поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D(t) \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right], \quad r \in (\rho, L), \quad c(0, r) = \varphi(r), \quad r \in [\rho_0, L], \\ [Q - c(t, \rho(t))] \frac{d\rho}{dt} &= D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0 < L, \\ c(t, \rho) &= \bar{c}, \quad c(t, L) = gq(t), \quad t \in [0, t_*], \\ \frac{dq}{dt} &= -b(t)q^2(t) - D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad q(0) = q_0. \end{aligned}$$

При этом либо полагаем $\varphi(r) = \bar{c}$, $q_0 = \bar{q}$, либо $\varphi(r) = A + B/r$ в соответствии с формулой (2.11) ($\varphi(L) = c_0$, $\varphi(\rho_0) = \bar{c}$), где начальная концентрация c_0 определяется из условий $c_0 = gq_0$, $\dot{q}(0) = 0$ ($c(0, r) = \varphi(r)$).

Модель с объемной десорбцией (уравнение диффузии опускаем):

$$\begin{aligned} c(0, r) = \varphi(r) = A + Br^{-1}, \quad r \in [\rho_0, L], \quad \rho_0 < L, \\ I_h[t; T, Q, \bar{c}, c] \equiv k(t)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}] = -D(t)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{\rho(t)}, \\ [Q - c(t, \rho(t))]\frac{d\rho}{dt} = D(t)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0, \\ b(t)c^2(t, L) = -D(t)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_L, \quad t \in [0, t_*]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Константы A, B определяются следующим образом. Из начальных условий $\varphi(L) = c_0 < \varphi(\rho_0) = c_h < \bar{c}$ линейно выражаем $A = A(c_0, c_h)$, $B = B(c_0, c_h)$. Подстановка этих выражений в граничные условия при $r = \rho$, $r = L$ ($t = 0$) дает два уравнения для определения значений c_0, c_h .

Если потенциальная скорость распада гидрида существенно выше скорости диффузии, то число параметров сокращается:

$$\begin{aligned} \varphi(r) = A + \frac{B}{r} = \frac{Lc_0 - \bar{c}\rho_0}{L - \rho_0} + L\rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{(L - \rho_0)} \frac{1}{r}, \\ [Q - c(t, \rho(t))]\frac{d\rho}{dt} = D(t)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0, \\ c(t, \rho(t)) = \bar{c}, \quad b(t)c^2(t, L) = -D(t)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_L, \end{aligned} \quad (2.24)$$

где c_0 — положительный корень квадратного уравнения (2.12).

Диффузионная дегазация. После того, как при $t = t_*$ гидридное ядро исчезнет ($\rho(t_*) = 0$), переходим к краевой задаче для уравнения диффузии без подвижной границы ($r \in [0, L]$) с условием $\partial_r c(t, 0) = 0$ в силу сферической симметрии дегазации. Сразу отметим, что при численном моделировании не возникает проблем с раскрытием особенности при $r = 0$ для уравнения диффузии (2.18) вследствие предельного перехода

$$\partial_r c(t, r)r^{-1} = (\partial_r c(t, r) - \partial_r c(t, 0))r^{-1} \rightarrow \partial_r^2 c(t, 0), \quad r \rightarrow 0.$$

Если вакуумная система недостаточно мощная, то следует учесть возврат части десорбировавшегося водорода: в правых частях граничных условий (2.22), (2.23) добавится слагаемое $\mu s(T)p(t)$, где μ — кинетическая

константа (берем $\mu = 1.46 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^2\text{sTorr}$, или при необходимости более точно $\mu = \mu(T) \sim 1/\sqrt{T}$ [23]), $s(T)$ — коэффициент прилипания (лишь часть молекул, контактирующих с поверхностью, диссоциируется на атомы с последующей хемосорбцией), $p(t)$ — давление H_2 в камере. При этом

$$p(t) = \theta_1 \int_0^t \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} J(\tau) d\tau, \quad J(t) = b(t)q^2(t) (b(t)c^2(t, L)).$$

Плотность десорбции $J(t)$ определяется формально как $J = (\dot{p} + p/\theta_0)/\theta_1$, параметры θ_1, θ_0 характеризуют вакуумную установку. Обычно полагают $J(t) = \theta p(t)$ ($\dot{p} \approx 0$). Равновесный режим определяется соотношениями $\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2$ ($b \bar{c}^2$) с соответствующими коэффициентами десорбции b .

Модель с накоплением на границе раздела фаз. В модели с быстрой диффузией, когда $c(t, r) = A(t) + B(t)/r$, нельзя одновременно полагать

$$I_h(t) = -D(t)\partial_r c(t, \rho), \quad b(t)c^2(t, L) = -D(t)\partial_r c(t, L).$$

Иначе нарушается материальный баланс. Когда диффузия является одним из лимитирующих факторов подобных проблем не возникает. Представляется целесообразным записать моделью, в которой тонкий слой на границе раздела фаз выделен особо. Соображения аналогичны тем, которые приводят к понятию поверхности частицы: нет симметрии сил по радиусу в противоположных направлениях. Для определенности имеем в виду вариант с объемной десорбцией. В случае поверхностной десорбции изменения незначительны. Обозначим концентрацию на поверхности раздела фаз (сфере радиуса $\rho(t)$) через $q_h(t)$. Индекс h (от hydride) — для отличия от поверхностной концентрации $q(t)$ при $r = L$. Смысл уравнения

$$\dot{q}_h(t) = I_h(t) + D(t)\partial_r c(t, \rho(t)) \quad (2.25)$$

состоит в следующем. Лишь часть (пусть и основная) освободившегося водорода уносится диффузией, оставшаяся идет на локальное накопление. Убытие $q_h(t)$ считаем накоплением с отрицательным знаком ($\dot{q}_h(t) < 0$).

В правой части уравнения баланса (2.4) появится дополнительное слагаемое $S(\rho)q_h(t) = 4\pi\rho^2(t)q_h(t)$. Дифференцируя баланс по времени, из соотношения (2.6) с учетом $bc^2(t, L) = -D\partial_r c(t, L)$ имеем

$$[Q - c(t, \rho) + 2q_h(t)\rho^{-1}(t)]\dot{\rho}(t) + \dot{q}_h(t) = D(t)\partial_r c(t, \rho(t)). \quad (2.26)$$

Подставляя $\dot{q}_h(t)$ из (2.25), получаем уравнение движения границы:

$$[Q - c(t, \rho) + 2q_h(t)\rho^{-1}(t)]\dot{\rho}(t) = -I_h(t; T, Q, \bar{q}_h, q_h). \quad (2.27)$$

В качестве модели плотности потока распада гидрида можно принять $I_h = k(T)Q [1 - q_h(t)/\bar{q}_h]$, где \bar{q}_h — максимально возможная из физических соображений концентрация (например, монослой).

Необходимо теперь увязать $q_h(t)$ с объемной концентрацией $c(t, \rho)$. Простейший вариант: $c(t, \rho) = g_h q_h(t)$. Коэффициент g_h аналогичен тому, который фигурирует в условии $c(t, L) = gq(t)$ для модели с поверхностной десорбцией. Остается уточнить распределение водорода в начальное корке раствора. Полагаем его гиперболическим: $c(0, r) = \varphi(r) = A + B/r$, $r \in [\rho_0, L]$. Концентрацию $c_h = \varphi(\rho_0) > \varphi(L) = c_0$, можно брать равновесной \bar{c} ($\bar{q}_h = g_h \bar{c}$). В начальный момент времени $I_h(0) = 0$, но в силу уравнения (2.25) имеем $\dot{q}_h(0) < 0$. Понижение концентрации q_h влечет $I_h > 0$ и сужение ядра в соответствии с законом движения границы (2.27).

Из физических соображений ясно, что распад гидрида с ограниченной скоростью в ядре радиуса $\rho \rightarrow 0$ не сможет конкурировать с нарастающей активностью диффузии и десорбции со сферы фиксированного радиуса L . Поэтому $q_h \rightarrow 0$ достаточно быстро при $\rho \rightarrow 0$ и особенность q_h/ρ не опасна. Чтобы формально избежать особенности сферической системы координат, можно перейти от r к переменной $\theta = r^2$. Для определенности остановимся на модели с поверхностной десорбцией в координатах (t, θ) , $\theta \in (\rho^2, L^2)$. Обозначим $\tilde{c}(t, \theta) = c(t, \sqrt{\theta}) = c(t, r)$. Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 2\sqrt{\theta} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = 4\theta \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \theta^2} + 2 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \theta} \Rightarrow \frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = D(t) \left[4\theta \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \theta^2} + 6 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \theta} \right].$$

Обозначив образ границы при замене $\theta = r^2$ через $\xi = \rho^2$ и домножая уравнение движения границы (2.27) на ξ , получаем

$$[(Q - \tilde{c}(t, \xi))\sqrt{\xi} + 2q_h(t)]\dot{\xi}(t) = -2\xi k(t)Q [1 - q_h(t)/\bar{q}_h].$$

Краевые условия: $\tilde{c}(t, \xi) = g_h q_h(t)$, $\tilde{c}(t, L^2) = gq(t)$,

$$\dot{q}_h = I_h + 2\sqrt{\theta} D \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \theta} \Big|_{\xi}, \quad \dot{q} = \mu sp - bq^2 - 2\sqrt{\theta} D \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \theta} \Big|_{L^2}.$$

2.3. Построение разностных схем

Остановимся на моделях с локальным равновесием $c(t, \rho) = \bar{c}$ на границе раздела фаз. Начнем с варианта объемной десорбции (2.23), (2.24). При физически разумных порядках коэффициента диффузии и размерах частиц явные разностные схемы требуют неоправданно малого шага по времени. Поэтому вычислительный алгоритм [133] основан на неявных схемах.

Ловля подвижного фронта в узел сетки. Используем равномерную сетку по r , причем ρ_0, L — узлы. Шаги τ_n по времени подбираются так,

чтобы в рамках принятых аппроксимаций граница раздела фаз сдвигалась на один шаг по r . При этом $r = 0$ может и не оказаться узлом. Но поскольку объем ядра убывает как ρ^3 , то уже при $\rho < \rho_0/10$ можно переходить на модель дегазации с неподвижной границей без видимого влияния на график десорбционного потока. Введем сеточные аппроксимации $U_i^n \approx c(t_n, r_i)$, $i = 0, 1, \dots, N$, $\rho_n \approx \rho(t_n)$, $t_n = \tau_0 + \dots + \tau_{n-1}$, $t_0 = 0$. При этом узел N по r отвечает поверхности ($r_N = L$), узел k_n — границе раздела фаз на слое n ($r_{k_n} = \rho_n$). Задав h , величину τ_0 получим из условия равенства (с погрешностью аппроксимации) смещения границы за время τ_0 шагу по r : $|\dot{\rho}(0)| \tau_0 = h$. Отсюда в силу соотношения (2.13) получаем, что

$$\tau_0 = h(Q - \bar{c})\rho_0^2[b(0)c_0^2 L^2]^{-1}.$$

Аналогично из условия Стефана (2.8) на n -ом слое ($\dot{\rho}_n \approx \dot{\rho}(t_n)$):

$$(Q - \bar{c})\dot{\rho}_n = D(t_n) \frac{U_{k_n+1}^n - U_{k_n}^n}{h} \Rightarrow \tau_n = \frac{h}{|\dot{\rho}_n|}.$$

Опишем переход с n -го слоя на $(n+1)$ -й. Граница смещается на один шаг: $k_{n+1} = k_n - 1$. Аппроксимируя уравнение диффузии с погрешностью $O(h^2 + \tau_n)$, получаем для U_i^{n+1} линейную алгебраическую систему

$$U_{i-1}^{n+1} + (1 + 2hr_i^{-1}) U_{i+1}^{n+1} - (2 + s_{n+1} + 2hr_i^{-1}) U_i^{n+1} = -s_{n+1} U_i^n,$$

где $i = k_n, \dots, N-1$, $s_{n+1} = D^{-1}(t_{n+1})h^2/\tau_n$. Следуя методу прогонки, ищем решение в форме соотношений

$$U_{i-1}^{n+1} = a_{i-1}^{n+1}(b_{i-1}^{n+1} + U_i^{n+1}), \quad i = k_n + 1, k_n + 2, \dots, N. \quad (2.28)$$

Подставляя в систему, получаем формулы для коэффициентов:

$$a_i^{n+1} = \frac{1 + 2hr_i^{-1}}{s_n + 2 + 2hr_i^{-1} - a_{i-1}^{n+1}}, \quad b_i^{n+1} = \frac{s_n U_i^n + a_{i-1}^{n+1} b_{i-1}^{n+1}}{1 + 2hr_i^{-1}}, \quad (2.29)$$

где $i = k_n + 1, \dots, N-1$. С учетом $U_{k_{n+1}}^{n+1} = \bar{c}$ для $k = k_n$:

$$a_k^{n+1} = \frac{1 + 2hr_k^{-1}}{s_n + 2 + 2hr_k^{-1}}, \quad b_k^{n+1} = \frac{s_n U_k^n + \bar{c}}{1 + 2hr_k^{-1}}.$$

Аппроксимируя $\partial_r c(t_{n+1}, N) \approx (U_N^{n+1} - U_{N-1}^{n+1})/h$ в граничном условии (2.9) и пользуясь связью (2.28), получаем квадратное уравнение

$$hb(t_{n+1})D^{-1}(t_{n+1})(U_N^{n+1})^2 + (1 - a_{N-1}^{n+1})U_N^{n+1} - a_{N-1}^{n+1}b_{N-1}^{n+1} = 0.$$

Корни вещественны и разных знаков, поэтому положительное значение U_N^{n+1} определяется однозначно. Итак, последовательно вычисляем величины a_k^{n+1} и b_k^{n+1} при $k = k_n$, a_i и b_i для номеров $i = k_n + 1, \dots, N - 1$, далее значения U_N^{n+1} и U_i^{n+1} , $i = N - 1, \dots, k_n$, $U_{k_n+1}^{n+1} = \bar{c}$.

Опишем модификацию метода для модели с поверхностной десорбцией. Поскольку начальное распределение постоянно ($\varphi(r) = \bar{c}$), то граница вначале имеет нулевую скорость: $(Q - \bar{c})\dot{\rho}(0) = D(0)\varphi'(\rho_0) = 0$. Следовательно, на начальный шаг по времени нет формальных ограничений. Численно возмущение, инициированное десорбцией с поверхности, дойдет до границы раздела фаз через несколько слоев по времени. Когда возмущение достигнет границы (то есть приближение $D(t)\partial_r c(t, \rho)$ станет отличным от нуля), следует выбирать шаг по времени τ_n для каждого слоя n так, чтобы граница смещалась на один шаг при переходе к слою $n + 1$. Неявная схема строится так же, как и для задачи с объемной десорбцией. Разница лишь в получении граничного значения U_N^{n+1} . Заменяя функцию $q(t)$ дробью $c(t, L)/g(t)$ и аппроксимируя производные, получаем уравнение

$$\frac{U_N^{n+1} - U_N^n}{\tau_n} = -\frac{b(t_n)}{g(t_n)}(U_N^n)^2 + \frac{\dot{g}(t_n)}{g(t_n)}U_N^n - g(t_n)D(t_n)\frac{U_N^n - U_{N-1}^n}{h}.$$

Отсюда явно выражается U_N^{n+1} . Отметим, что $\dot{g} \approx 0$ (см. (2.2)).

Метод замены переменных. Метод состоит в том, чтобы свести задачу в области с подвижной (свободной) границей раздела фаз к другой, внешне более громоздкой задаче, но в фиксированной области. При этом радиус гидридного ядра $\rho(t)$ играет роль функционального параметра модели, подчиненного некоторому дополнительному уравнению.

Воспользуемся следующей заменой: $c(t, r) \mapsto u(t, x) = \hat{c}(t, r)$, где

$$\hat{c}(t, r) = c(t, r)r, \quad r \in [\rho(t), L], \quad \rho(t) > 0,$$

$$(t, r) \leftrightarrow (t, x) : r = \rho(t) + (L - \rho(t))x, \quad x \in [0, 1].$$

Переход к функции $\hat{c}(t, r)$ переводит уравнение диффузии в сферических координатах в уравнение $\partial_t \hat{c} = D(t)\partial_r^2 \hat{c}$. Суть второй замены в том, чтобы перевести подвижную область $\rho(t) < r < L$ в неподвижную $0 < x < 1$. Первая замена задана при $r > 0$, т.е. пока выполнено неравенство $\rho(t) > 0$. Обратная замена в момент t_* ($\rho(t_*) = 0$) осуществляется так:

$$c(t_*, r) = \hat{c}(t_*, r)r^{-1}, \quad 0 < r \leq L, \quad c(t_*, 0) = \lim_{t \rightarrow t_* - 0} \hat{c}(t, \rho(t))\rho^{-1}(t) = \bar{c}.$$

По существу задачи эта особенность носит искусственный характер: при $t > \tilde{t}$, когда $\rho(\tilde{t}) < \rho_0/M$ ($M = 10 - 100$), следует переключаться на модель

дегазации в α -фазе. Рассмотрим сначала вариант с объемной десорбцией. Краевая задача в новых переменных примет вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{D(t)}{(L-\rho)^2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dot{\rho}(t) \frac{(1-x)}{(L-\rho)} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad t \in (0, \tilde{t}), \quad x \in (0, 1), \quad (2.30)$$

$$u(0, x) = u_0(x) = [\rho_0 + (L - \rho_0)x] \varphi(\rho_0 + (L - \rho_0)x), \quad (2.31)$$

$$u(t, 0) = \bar{c} \rho(t), \quad \frac{LD(t)}{(L-\rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=1} = D(t)u(t, 1) - b(t)u^2(t, 1), \quad (2.32)$$

$$(Q - \bar{c})\rho(t)\dot{\rho}(t) = \frac{D(t)}{(L-\rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} - D(t)\bar{c}, \quad \rho(0) = \rho_0. \quad (2.33)$$

Выберем $t_n = n\tau$, $x_i = ih$, $i = 0, 1, \dots, N$. Для сеточной аппроксимации решения (теперь функции u) оставляем обозначение U . Из начальных данных $U_i^0 = u_0(x_i)$. Для расчета слоя $n+1$ используем прогонку:

$$U_i^{n+1} = a_i^{n+1}(b_i^{n+1} + U_{i+1}^{n+1}), \quad i = 1, \dots, N-1.$$

Значение ρ_{n+1} находим, аппроксимируя уравнение (2.33):

$$(Q - \bar{c})\rho_n(\rho_{n+1} - \rho_n) = \tau D(t_n) \frac{U_1^n - U_0^n}{(L - \rho_n)h} - \tau D(t_n)\bar{c}.$$

Значение U_0^{n+1} берем из граничных условий (2.32): $U_0^{n+1} = \bar{c} \rho_{n+1}$. Прогоночные коэффициенты вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} \gamma_i &= \frac{h(L-\rho)}{\rho + x_i(L-\rho)}, \quad s_n = \frac{h^2(L-\rho_n)^2}{\tau D(t_n)}, \\ a_i^{n+1} &= \frac{1 + \gamma_i}{2 + s_{n+1} - (1 - \gamma_i)a_{i-1}^{n+1}}, \quad b_i^{n+1} = \frac{a_{i-1}^{n+1}b_{i-1}^{n+1}(1 - \gamma_i) + s_{n+1}U_i^n}{1 + \gamma_i}, \\ i = 2, 3, \dots, N-1, \quad a_1^{n+1} &= \frac{1 + \gamma_1}{2 + s_{n+1}}, \quad b_1^{n+1} = \frac{(1 - \gamma_1)\bar{c} + s_{n+1}U_1^n}{1 + \gamma_1}. \end{aligned}$$

Значение U_N^{n+1} вычисляем, аппроксимируя граничное условие:

$$\frac{LD(t_{n+1})(U_N^{n+1} - U_{N-1}^{n+1})}{h(L - \rho_{n+1})} = D(t_{n+1})U_N^{n+1} - b(t_{n+1})(U_N^{n+1})^2.$$

Это квадратное уравнение для определения величины U_N^{n+1} с вещественными корнями разных знаков, выбираем $U_N^{n+1} > 0$. Далее последовательно определяем a_1^{n+1} , b_1^{n+1} , a_i^{n+1} , b_i^{n+1} для номеров $i = 2, 3, \dots, N-1$, затем U_N^{n+1} , U_i^{n+1} для $i = N-1, N-2, \dots, 1$, $U_0^{n+1} = \bar{c} \rho_{n+1}$.

Кратко опишем модификацию для модели с поверхностной десорбцией. Полагаем $\varphi(r) = \bar{c}$, а в качестве граничного условия при $x = 1$ будет

$$\left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_{x=1} = -\frac{b}{gL} u^2(t, 1) + \left[\frac{\dot{g}}{g} + \frac{Dg}{L} \right] u(t, 1) - \frac{Dg}{(L - \rho)} \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=1}. \quad (2.34)$$

Решение задачи аналогично, отличие только в определении U_N^{n+1} из

$$\frac{U_N^{n+1} - U_N^n}{\tau} = -\frac{b}{gL} (U_N^n)^2 + \left[\frac{\dot{g}}{g} + \frac{Dg}{L} \right] U_N^n - \frac{Dg}{(L - \rho_n)} \frac{(U_N^n - U_{N-1}^n)}{h}.$$

Коэффициенты D , b , g рассматриваются в момент времени t_n .

Диффузионная дегазация. Рассмотрим отрезок времени $[t_*, t^*]$, при этом $\rho(t_*) = 0$, $c(t^*, r) = 0$ (β -фаза к моменту t_* исчезает и оставшийся водород покидает металл диффузионным путем). К уравнению диффузии (2.18) в области $(t_*, t^*) \times (0, L)$ и граничному условию (2.22) или (2.23) при $r = L$ следует добавить условие симметрии и начальные данные:

$$\partial_r c(t, 0) = 0, \quad t \in [t_*, t^*], \quad c(t_*, r) = \varphi_*(r), \quad r \in [0, L].$$

Здесь $\varphi_*(r)$ — распределение атомов водорода, определяемое решением предыдущей задачи в момент времени $\tilde{t} \approx t_*$ ($c(\tilde{t}, 0) = c(t_*, 0) = \bar{c}$).

Задача решается на равномерной сетке с помощью метода прогонки при условии симметрии в центре шара. Прогоночные коэффициенты с учетом $c_r(t, 0) = 0$ ($U_0^{n+1} = U_1^{n+1}$) имеют вид (2.29), $i = 2, 3, \dots, N-1$,

$$a_1^{n+1} = [1 + s_{n+1}]^{-1}, \quad b_1^{n+1} = s_{n+1} U_1^n, \quad s_{n+1} = h^2 \tau^{-1} D^{-1}(t_{n+1}).$$

В представленном алгоритме вычислений использовались аппроксимации $O(h + \tau)$. Приближая производные по r с погрешностью $O(h^2)$, можно получить $O(h^2 + \tau)$, но выражения более громоздкие.

Результаты численных экспериментов

Модель с объемной десорбцией. На рисунках приведен ряд графиков плотности термодесорбционного потока водорода $J(t) = b(T(t))c^2(t, L)$ при линейном нагреве, которые иллюстрируют влияние вариаций различных параметров модели. Значения параметров соответствуют кривым по порядку по отношению к максимуму: верхнее значение соответствует кривой с самым высоким максимумом, нижнее — с самым низким. Остальные значения параметров, общие для всех графиков, берутся из таблицы 2.1.

Таблица 2.1. Общие значения параметров

$b_0 = 7 \times 10^{-10}$	$E_b = 120$	$\bar{c} = 0.15 Q$	$\dot{T} = 0.3 K/s$	$T_0 = 313 K$
$D_0 = 8 \times 10^{-3}$	$E_D = 50$	$Q = 4 \times 10^{22}$	$L = 0.005$	$\rho_0 = 0.0043$

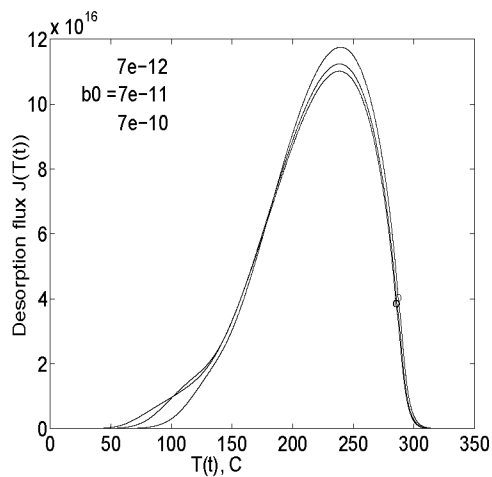
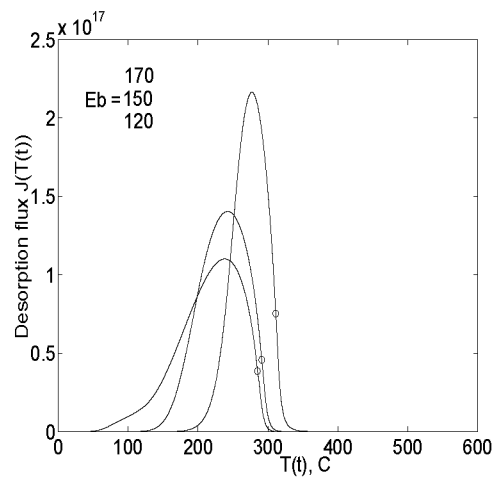
Линейные размеры — в сантиметрах, время — в секундах, $[E] = \text{KJ/mole}$. Кружком отмечается окончание гидрида. Набор значений носит иллюстративный характер, качественный вид кривых остается схожим в широком физически оправданном диапазоне изменения коэффициентов модели.

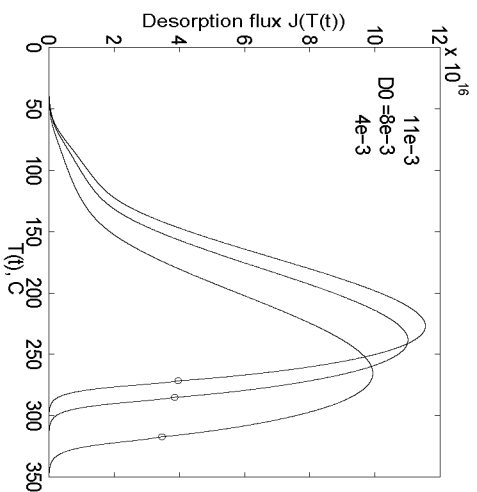
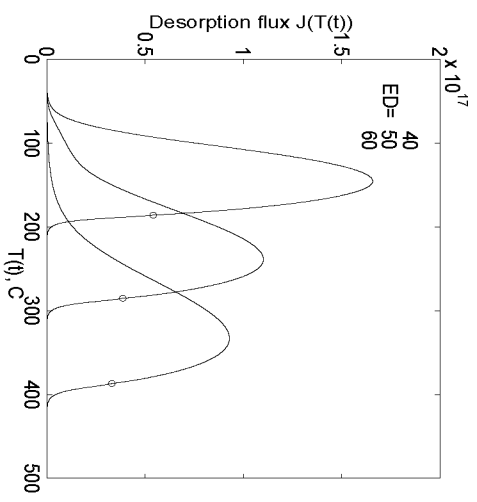
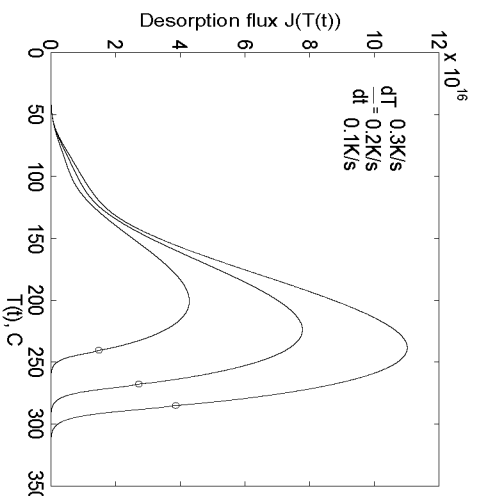
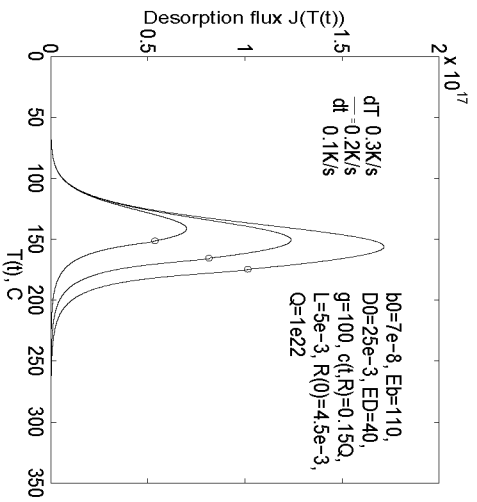
На рис. 2.1 видно, что предэкспонента b_0 коэффициента десорбции почти не влияет на спадающий фронт кривой. При низких температурах кривые с меньшим значением b_0 расположены ниже (меньше начальная десорбция). Площадь под графиком плотности десорбции при полной дегазации одна и та же для всех кривых (разница может быть лишь из-за разного начального распределения водорода). Рис. 2.2 показывает, что энергия активации E_b существенно влияет на динамику выходного потока, меняется качественный вид кривой. Чем больше параметр, тем выше, «круче» кривая, и тем более она смещается вправо. Если начальные значения коэффициента $b(0) = b(T(0))$ слишком велики, десорбция уносит практически весь водород из приповерхностного слоя и вариации значений b_0 , E_b не оказывают заметного влияния на график термодесорбции. Чем медленнее диффузия (рис. 2.3, 2.4), тем ниже и более смещен вправо график. Рис. 2.5, 2.6 иллюстрируют влияние скорости нагрева для моделей с объемной и поверхностной десорбцией (по оси абсцисс — температура).

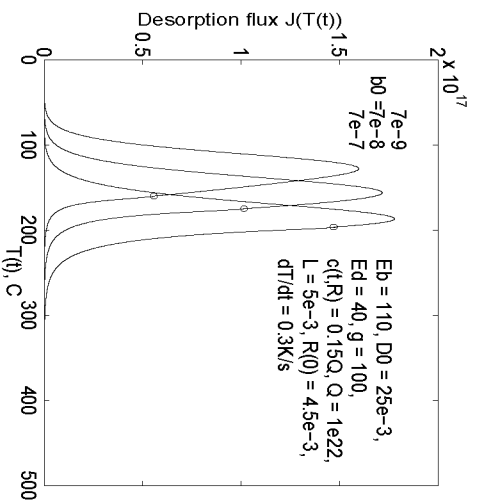
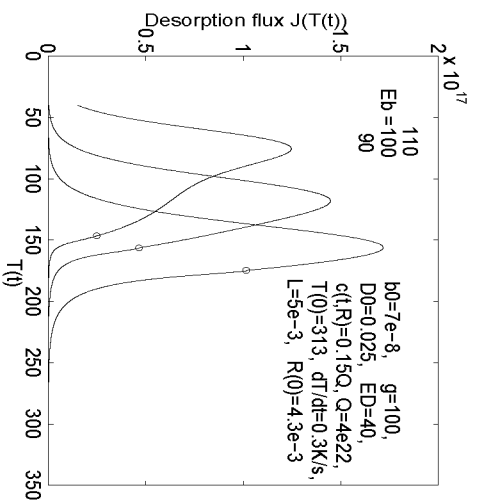
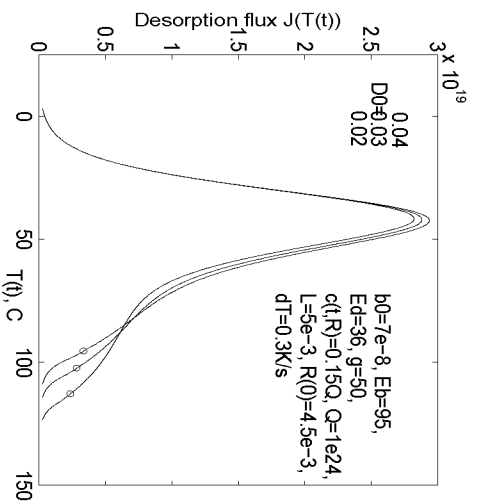
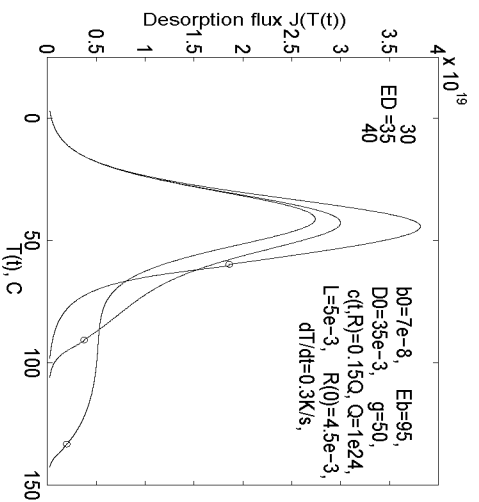
Модель с поверхностной десорбцией. Каждый график плотности термодесорбции $J(t) = b(T(t))q^2(t)$ иллюстрирует влияние одного параметра.

На рис. 2.7, 2.8 показано, что предэкспонента b_0 коэффициента десорбции оказывает влияние на всю кривую в целом (в отличие от модели без поверхности, см. рис. 2.1). При возрастании значения b_0 график смещается влево, становясь ниже и шире. Отличие от модели без поверхности — в накопительном эффекте поверхности. Этот эффект проявляет себя и на рис. 2.8: некоторый перегиб имеет место на втором фронте, тогда как у модели без поверхности (см. рис. 2.2) перегиб на первом. Аналогична ситуация на рис. 2.9, 2.10. При больших энергиях активации E_D (коэффициент диффузии $D(T)$ меньше, но быстрее растет) график ниже, но «задержавшийся» водород формирует перегиб на втором фронте (площади подграфиков равны). В модели без явного учета поверхности меньшая диффузия «задерживает» весь график в целом. Влияние предэкспоненты D_0 аналогично, но менее выражено. На рис. 2.11 (влияние коэффициента быстрого растворения g) площади подграфиков существенно различны, что связа-

но с различным начальным содержанием атомов водорода на поверхности. Поскольку имеет место соотношение $q(t) = c(t, L)/g$, то g является ограничителем: чем больше значение коэффициента быстрой растворимости g , тем меньше поверхностная концентрация $q(t)$ и плотность термодесорбции $J(t)$. На рис. 2.12 показано влияние нормального распределения частиц порошка по размерам в модели с объемной десорбцией. Заметен сглаживающий эффект. Для сравнения приведен график (нижний) плотности потока водорода из частицы среднего радиуса.

Рис. 2.1. Влияние параметра b_0 .Рис. 2.2. Влияние параметра E_b .

Рис. 2.3. Влияние параметра D_0 .Рис. 2.4. Влияние параметра E_D .Рис. 2.5. Влияние $v = \dot{T}$ ($J = bc^2$).Рис. 2.6. Влияние $v = \dot{T}$ ($J = bq^2$).

Рис. 2.7. Влияние параметра b_0 .Рис. 2.8. Влияние параметра E_b .Рис. 2.9. Влияние параметра D_0 .Рис. 2.10. Влияние параметра E_D .

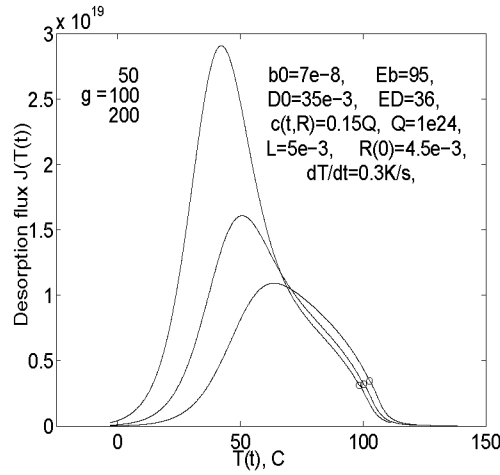
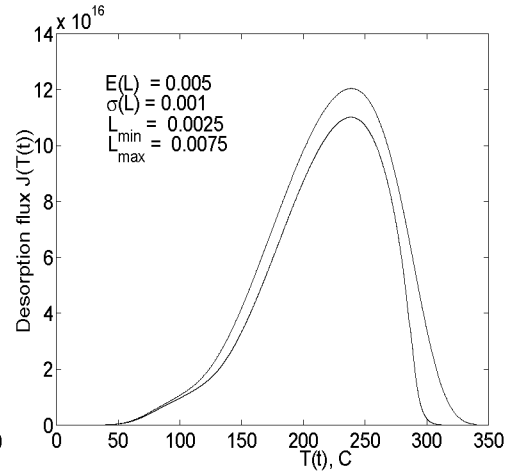
Рис. 2.11. Влияние параметра g .

Рис. 2.12. Влияние распределения.

3. ОБОБЩЕННАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ТДС-ДЕГИДРИРОВАНИЯ

3.1. Модели с учетом сжатия и теплопоглощения

Эффект объемного сжатия. Перейдем к модификации моделей с учетом объемного сжатия частиц порошка. Пусть γ — коэффициент сжатия: в процессе разложения гидрида объем с V уменьшается до значения γV ($0 < \gamma < 1$, $\gamma = \text{const}$, $T \in [T^-, T^+]$). Размеры частиц считаем достаточно малыми, чтобы возникающие напряжения не приводили к дальнейшему измельчению. Остановимся для определенности на модели с объемной десорбцией, пренебрежимо малыми дефектами ($a_i \approx 0$) и ресорбцией ($\mu_{sp} \approx 0$).

Обе границы подвижны: $\rho = \rho(t)$, $L = L(t)$. Уменьшение $L(t)$ инициируется «пропавшим» объемом в результате перестройки решетки на границе раздела фаз. Сокращая множитель $4\pi/3$, имеем связь $\rho(t)$ и $L(t)$ в форме $(1-\gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$. Чтобы существенно не усложнять модель, полагаем, что внешняя корка как-бы «оседает в целом». Плотность потока атомов водорода (по направлению \mathbf{r}_0 вдоль радиуса, $|\mathbf{r}_0| = 1$) моделируем выражением

$$j(t, r) = -D(T)\partial_r c(t, r) + c(t, r)v(t, r),$$

где $v(t, r)$ — «встречная скорость среды» ($v < 0$, уточнение ниже). Здесь можно провести аналогию с диффузией примеси в медленном встречном

потоке жидкости. При подсчете потока атомов H через поверхность элементарного объема в силу формулы Гаусса-Остроградского и сферической симметрии задачи получим под интегралом $\text{div}(j\mathbf{r}_0) = r^{-2}\partial_r(r^2j)$. Поэтому уравнение диффузии примет вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[D(T) \frac{\partial c}{\partial r} - c(t, r)v(t, r) \right] \right) = \\ &= D(t) \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right] + f(t, r; c),\end{aligned}$$

где дополнительное слагаемое $f = -\partial_r(r^2cv)/r^2$ условно можно интерпретировать как плотность внутренних источников (стоков).

Уточним выражение для $v(t, r)$. В момент $t = t_0$ выделим шар радиуса $r > \rho$ и определим скорость изменения его объема $V(r)$ в процессе сжатия. Обозначив радиус через $R(t)$ ($R(t_0) = r$), получим

$$\dot{V}(r) = \left. \frac{d}{dt} \right|_{t_0} V(R(t)) = 4\pi r^2 \dot{R}(t_0).$$

В указанных предположениях (напряжения не критичны, нет растрескивания) должно выполняться равенство $\dot{V}(r) = \dot{V}(L)$, т. е. $r^2\dot{R} = L^2\dot{L}$. Образно говоря, пропадающий объем компенсируется внешними слоями. Поэтому скорость движения среды вдоль радиуса представим в форме

$$v(t, r) = L^2(t)\dot{L}(t)r^{-2} = (1 - \gamma)\rho^2(t)\dot{\rho}(t)r^{-2}, \quad r \in [\rho(t), L(t)].$$

Отдельно прокомментируем $v(t, \rho) = (1 - \gamma)\dot{\rho}$: это именно та часть скорости $\dot{\rho}(t)$ движения границы раздела фаз, которая инициируется сжатием.

Дифференцируем по времени балансовое соотношение:

$$\begin{aligned}QV(\rho) + 4\pi \int_{\rho(t)}^{L(t)} c(t, r)r^2 dr + \int_0^t S(L) b(\tau)c^2(\tau, L) d\tau &= \text{const}, \\ Q\rho^2\dot{\rho} + \int_{\rho}^L \partial_t c(t, r)r^2 dr + c(t, L)L^2\dot{L} - c(t, \rho)\rho^2\dot{\rho} + bc^2(t, L)L^2 &= 0, \\ [Q - \gamma c(t, \rho)]\rho^2\dot{\rho}(t) - \rho^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho} + bc^2(t, L)L^2 + L^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L &= 0.\end{aligned}$$

Первые два слагаемых относятся к процессам на границе раздела фаз $r = \rho$, остальные — на поверхности $r = L$. Принимая во внимание баланс потоков на внешней границе $b(t)c^2(t, L) = -D(t)\partial_r c(t, L)$ (нет накопления водорода на поверхности), приходим к условию Стефана

$$[Q - \gamma c(t, \rho(t))]\dot{\rho}(t) = D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=\rho(t)}.$$

Его можно вывести и независимо из баланса

$$Q \delta V - c(t, \rho) \gamma \delta V = -S(\rho) D(t) \partial_r c(t, \rho) \Delta t + o(\Delta t), \quad \delta V = -\Delta V > 0.$$

Тогда уже граничное условие окажется следствием. В отсутствие сжатия $\gamma = 1$, $\dot{L} = 0$ и имеем рассмотренную ранее краевую задачу.

Модификация для модели с поверхностной десорбцией:

$$\dot{\Theta}(t) L^{-2}(t) = \mu s(t) p(t) - b(t) q^2(t) - D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad \mu s p \approx 0.$$

Величина $\Theta(t) \equiv q(t) L^2(t)$ появилась из-за наличия в материальном балансе дополнительного слагаемого $qS(L)$. Имея в виду последующую разностную аппроксимацию, правило дифференцирования произведения функций не используем. Дробь $\dot{\Theta} L^{-2}$ (домножим числитель и знаменатель на 4π) равна скорости изменения количества атомов водорода на поверхности, отнесенной к площади сферы. Это аналог производной \dot{q} при $L = \text{const}$, но теперь уже с учетом изменения и самой поверхности.

Простейшая модель теплопоглощения. Чтобы не усложнять изложение сжатие учитывать не будем, оба эффекта объединяются техническими выкладками. До сих пор предполагалось, что нагрев частиц практически равномерный, градиент температуры в слое α -фазы пренебрежимо мал. По крайней мере на это были направлены определенные экспериментальные усилия. Попытаемся уточнить модель сложного физико-химического процесса дегидрирования лишь в одном направлении: как учесть эндотермичность распада гидрида, сопровождающегося перестройкой решетки? Прямой путь: добавить уравнение теплопроводности с условием Стефана на подвижной границе, учесть перенос тепла диффундирующими частицами (эффект Дюфо), термическую диффузию (градиент температуры инициирует смещение частиц — эффект Соре). Если будут заданы все дополнительные коэффициенты в такой модели, то принципиальных препятствий для решения прямой задачи расчета $J(t)$ нет. Но решение обратной задачи параметрической идентификации по измерениям $J(t)$ обречено на «алгоритм подгонки». Объявленная же нами цель — модели, обозримые с практической точки зрения. Экспериментальные погрешности оцениваются десятками процентов. Лимитирующими факторами для материалов в реальных условиях их использования будут, как правило, два-три процесса. Поэтому поставим более скромную задачу: не привлекая дополнительные параметры, оценить влияние эндотермичности распада гидрида.

Прогрев частиц гидрида значительно быстрее диффузии. Поэтому разумно искать распределение температуры в растущей корке металла с растворенным диффундирующим водородом в форме квазистационара

$$T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L], \quad L = \text{const}.$$

Формально он получается, если в уравнении теплопроводности, имеющего вид $\nu \partial_t T = \lambda(\partial_r^2 T + 2\partial_r T/r)$, скобку приравнять к нулю (в относительном масштабе). В отличие от рассмотренных моделей с быстрой диффузией, нас интересует вариант $B^\circ(t) < 0$, поскольку из физических соображений функция $T(t, r)$ является вогнутой (выпуклой вверх). Скорость нагрева мала: распределение температуры не очень сильно отличается от равномерного, имеется относительно небольшое понижение T на границе раздела фаз $r = \rho$ по сравнению с внешним слоем $r = L$.

Рассмотрим начальный вариант учета эндотермичности распада гидрида. Полагаем, что в частице порошка за время распада гидрид не успевает существенно изменить свою температуру в отличие от окружающей корки металла. Например, гидрид солеподобный и при медленном нагреве небольшой подвод тепла к границе раздела фаз почти полностью «утилизируется» распадом β -фазы. На малом промежутке времени $[t, t + \Delta t]$ распадается шаровой слой гидрида объема

$$\delta V = 4\pi 3^{-1}[\rho^3 - (\rho + \Delta\rho)^3], \quad \Delta\rho < 0, \quad \Delta\rho = \rho(t + \Delta t) - \rho(t) \approx \dot{\rho}(t)\Delta t.$$

Количество поглощенного тепла $\theta\delta V$ (оно пропорционально объему) равно величине $P4\pi\rho^2\Delta t$ с точностью до $o(\Delta t)$. Здесь обозначили $P = \lambda\partial_r T = -\lambda B^\circ/\rho^2$ — плотность теплового потока. Приравнявая два выражения и деля на $\Delta t \rightarrow 0$, определяем коэффициент B° : $B^\circ(t) = \varkappa\dot{\rho}(t)\rho^2(t)$, $\varkappa \equiv \theta/\lambda$. В пределах пика ТДС-спектра величину \varkappa , характеризующую теплопроводящие свойства металла и энергетику распада, считаем положительной константой. Коэффициент $A^\circ(t)$ определяется контролируемой температурой $T_L(t)$ на поверхности. Для определенности считаем нагрев линейным: $T_L(t) \equiv T(t, L) = T_0 + vt$. Для температуры T_* в ядре гидрида выполнено условие симметрии $\partial_r T_*(t, 0) = 0$. Модель $T_* = A_*^\circ(t) + B_*^\circ(t)/r$ ($r > 0$) согласуется с этим при $B_*^\circ = 0$. Рассматриваемому варианту соответствует $T_* = A_*^\circ(t) = \text{const}$. Итак, гиперболическое по r распределение $T(t, r)$ несколько уменьшается при $r \rightarrow \rho + 0$ по сравнению с $T(t, L)$ из-за эндотермичности распада, а ядро остается прогретым практически равномерно: $T_* = T_0$. Из-за значительного различия в теплопроводящей способности (например, гидрид — солеподобный) имеется разрыв температуры на границе раздела фаз. При $\rho \rightarrow 0$ имеем $B^\circ(t) \rightarrow 0$ и процесс остаточной дегазации начинается и протекает при равномерном прогреве частицы. Повышение интенсивности распада с ростом температуры учитывается множителем $k(T)$ в модели $I_h = kQ[\dots]$ или возможностью поддержания локального равновесия $c(t, \rho) = \bar{c}$ при интенсификации диффузии и десорбции.

Остановимся для определенности на моделях с объемной (ОД) и поверхностной десорбцией (ПД). В последнем случае выход на поверхность и

растворение считаем быстрыми. Дополнительно учтем обратимый захват диффундирующего водорода дефектами металла и частичную ресорбцию вследствие давления молекулярного водорода в вакуумной камере.

ПД-модель с теплопоглощением. Уравнение диффузии с обратимым захватом атомов водорода дефектами структуры металла:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D(T[t, r]) \frac{\partial c}{\partial r} \right) - a_1 c(t, r) + a_2 z(t, r), \\ \frac{\partial z}{\partial t} &= a_1 c - a_2 z, \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (\rho(t), L), \quad L = \text{const}.\end{aligned}\quad (3.1)$$

В пределах пика ТДС-спектра ($T_L \in [T^-, T^+]$) считаем a_i положительными константами. Если нужно дополнительно учесть ограниченную емкость ловушек, то к величине $a_1 c$ добавляем множитель $[1 - z/z_{\max}]$.

Для вывода граничных условий запишем баланс ($N \equiv c + z$):

$$QV(\rho) + 4\pi \int_{\rho(t)}^L N(t, r) r^2 dr + S(L) \int_0^t \{bq^2 - \mu sp\} d\tau + q(t)S(L) = \text{const}.$$

Второе слагаемое — это объемный интеграл по шаровому слою от общей концентрации $N(t, r) = c(t, r) + z(t, r)$. Продифференцируем материальный баланс по t с учетом $r^2 \partial_t N = \partial_r(r^2 D \partial_r c)$, $L = \text{const}$:

$$\begin{aligned}Q\rho^2 \dot{\rho} - N(t, \rho) \rho^2 \dot{\rho} - \rho^2 (D \partial_r c)|_{\rho} + L^2 (D \partial_r c)|_L + \\ + \dot{q} L^2 + \{bq^2 - \mu sp\} L^2 = 0.\end{aligned}\quad (3.2)$$

Имеются две группы слагаемых, относящихся к различным границам $r = \rho$ и $r = L$. В силу их «локальной независимости» получаем уравнение движения границы раздела фаз и нелинейное динамическое граничное условие:

$$[Q - N(t, \rho)] \frac{d\rho}{dt} = D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0, \quad \rho(t_*) = 0, \quad (3.3)$$

$$\frac{dq}{dt} = \mu s(T_L) p(t) - b(T_L) q^2(t) - D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad q(0) = q_0. \quad (3.4)$$

Если разделить соотношения (3.2) на два при $r = \rho$ и $r = L$ кажется нестрогим, то следует обратиться к приведенному выше независимому выводу условия Стефана (только $c(t, \rho)$ заменится на общую концентрацию $N(t, \rho)$). Можно принять условие (3.4) по физическому смыслу баланса потоков на поверхности, и тогда уравнение (3.3) окажется следствием.

Плотность потока распада гидроксида моделируем следующим образом: $I_h = k(T[t, \rho]) Q [1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$. Прокомментируем этот вариант. Рассматриваемые модели относятся к ситуации, когда влияние дефектов — второстепенный фактор на уровне поправки. Будем полагать, что на границе

раздела фаз ловушки насыщены до равновесного уровня $z(t, \rho) = \bar{z}$, $t > 0$, а поток распада по направлению к поверхности частицы пропорционален $\bar{c} - c(t, \rho)$ («концентрационному окну») и ограничен предельной из физических соображений величиной $k(T)Q$. По мере удаления границы раздела и понижения концентрации $c(t, r)$ происходит «подпитка» диффузии из микропор в соответствии с уравнениями (3.1). В аналитическом выражении из баланса потоков распада и диффузии вдоль радиуса имеем граничное условие

$$k(T[t, \rho])Q[1 - c(t, \rho(t))/\bar{c}] = -D(T[t, \rho])\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{\rho(t)}. \quad (3.5)$$

Связь объемной и поверхностной концентраций запишем в предположении быстрых процессов выхода и растворения на поверхности:

$$c(t, L) = gq(t), \quad g = \text{const}, \quad T \in [T^-, T^+]. \quad (3.6)$$

Простейшая модель теплопоглощения на границе раздела фаз:

$$\begin{aligned} T(t, r) &= A^\circ(t) + B^\circ(t)r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L], \\ A^\circ(t) + B^\circ(t)L^{-1} &= T_L(t), \quad B^\circ(t) = \kappa\dot{\rho}(t)\rho^2(t). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Начальные данные. Как уже упоминалось, разумные варианты начальных данных в тонком слое практически не влияют на график выходного десорбционного потока $J(t) = b(T_L(t))q^2(t)$, когда температура существенно превысит T_0 и гидрид начнет активно распадаться. Но для численного моделирования конкретизация необходима. Начальное распределение в дефектах положим динамически равновесным с концентрацией $c(0, r)$: $\partial_t z(0, r) = 0 \Rightarrow a_2 z(0, r) = a_1 \varphi(r)$, $r \in [\rho_0, L]$.

Поскольку начальное распределение температуры (3.7) зависит от двух параметров, то помимо $T(0, L) = T_0$ необходимо еще одно условие. Зададим начальную скорость движения границы раздела фаз $\dot{\rho}(0) = \dot{\rho}_0$, $|\dot{\rho}_0| \ll 1$. Тогда можно подсчитать температуру

$$T(0, \rho_0) = A^\circ + B^\circ \rho_0^{-1}, \quad A^\circ + B^\circ L^{-1} = T_0, \quad B^\circ = \kappa \dot{\rho}_0 \rho_0^2. \quad (3.8)$$

Начальный тонкий слой металла формировался в условиях практически равномерного нагрева, поэтому ищем $\varphi(r)$ в форме квазистационара

$$\varphi(r) = A + B r^{-1}, \quad \varphi(\rho_0) = c_h < \bar{c}, \quad \varphi(L) = c_0 < c_h. \quad (3.9)$$

Значение c_h сравнимо по порядку с равновесным уровнем концентрации \bar{c} . Имеем линейные выражения $A = A(c_h, c_0)$, $B = B(c_h, c_0)$. Исключая из

уравнений (3.3), (3.5) плотность диффузионного потока $D\partial_r c$, определяем начальную концентрацию $c(0, \rho_0) = c_h$ из соотношения

$$(Q - c_h - z_h)\dot{\rho}_0 = -k(T[0, \rho_0])Q[1 - c_h/\bar{c}], \quad z_h = c_h a_1 a_2^{-1} < \bar{z}. \quad (3.10)$$

Затем находим величину $c(0, L) = c_0 = gq_0$ из граничного условия

$$k(T[0, \rho_0])Q[1 - c_h/\bar{c}] = D(T[0, \rho_0])B(c_h, c_0)\rho_0^{-2}. \quad (3.11)$$

В силу линейности получаются явные формулы.

Замечание 1. Вместо задания начальной скорости $\dot{\rho}_0$ можно рассмотреть условие мягкого старта на поверхности $\dot{q}(0) = 0$ ($\mu sp \approx 0$):

$$b(T_0)q_0^2 = -D(T_0)\varphi'(L) = D(T_0)B(c_h, c_0)L^{-2}, \quad gq_0 = c_0. \quad (3.12)$$

Тогда значение $\dot{\rho}_0$ становится искомым вместе с c_h, c_0 из системы уравнений (3.10)–(3.12) с учетом соотношений (3.8), (3.9). А именно, после подстановки выражения температуры $T(0, \rho_0)$ через $\dot{\rho}_0$ в соотношение (3.10) имеем $c_h = c_h(\dot{\rho}_0)$ и затем $c_0 = c_0(\dot{\rho}_0)$ в силу условия (3.11). Уравнение (3.12) становится скалярным по переменной $\dot{\rho}_0$ и решается численно.

Локальное равновесие. Стремясь уменьшить число параметров, представим модель, когда дефекты структуры металла незначительны и имеет место локальное равновесие на границе раздела фаз:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D(T[t, r]) \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (\rho(t), L),$$

$$\varphi(r) = A + \frac{B}{r} = \frac{Lc_0 - \bar{c}\rho_0}{L - \rho_0} + L\rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{L - \rho_0} \frac{1}{r}, \quad r \in [\rho_0, L],$$

$$[Q - c(t, \rho(t))] \frac{d\rho}{dt} = D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \quad \rho(0) = \rho_0,$$

$$\rho(t_*) = 0, \quad c(t, \rho) = \bar{c}, \quad c(t, L) = gq(t), \quad t \in [0, t_*],$$

$$\frac{dq}{dt} = -b(T_L)q^2(t) - D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad q(0) = q_0,$$

$$T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L],$$

$$A^\circ(t) + B^\circ(t)L^{-1} = T_L(t), \quad B^\circ(t) = \varkappa \dot{\rho}(t)\rho^2(t).$$

Замечание 2. Поскольку внутреннее граничное условие (3.5) заменяется локальным равновесием $c(t, \rho) = \bar{c}$ (когда потенциальная скорость распада гидрида намного превышает возможности диффузии $kQ \gg -D\partial_r c(t, \rho)$),

то в модели «сокращается» коэффициент $k(T)$. Это существенное преимущество при решении обратных задач. С другой стороны, исключая $D\partial_r c$ из условий (3.3), (3.5), на границе раздела фаз получаем ($a_i = 0$, $z = 0$):

$$[Q - c(t, \rho)]\dot{\rho}(t) = -k(T[t, \rho])Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}],$$

т. е. скорость движения границы ограничена. При использовании граничного условия первого рода $c(t, \rho) = \bar{c}$ такого ограничения формально нет. Это при $\rho \rightarrow 0$ может привести к особенностям в модели. Но по содержательному смыслу задачи уже при $\rho < \rho_* = L/10$ можно в силу $QV(\rho) \sim \rho^3$ переключаться на модель остаточной дегазации, предварительно доопределив распределение концентрации $c(t, r)$ на отрезке $[0, \rho_*]$ с учетом $\partial_r c(t, 0) = 0$.

Простейшая схема вычислений. Будем иметь в виду последнюю модель с локальным равновесием на границе α и β фаз. Уточним начальные данные $\varphi(r)$, $T(0, r)$. Если задается начальная скорость $\dot{\rho}_0$, то после подсчета температуры $T(0, \rho_0)$ согласно формулам (3.8) значение концентрации c_0 определяется явно из условия Стефана:

$$(Q - c_h)\dot{\rho}_0 = -D(T[0, \rho_0])B(c_h, c_0)\rho_0^{-2}, \quad c_h = \bar{c}. \quad (3.13)$$

Для варианта $\dot{q}(0) = 0$ в уравнение (3.13) нужно подставить выражение температуры $T(0, \rho_0) = \psi(\dot{\rho}_0)$ из соотношений (3.8), выразить явно $c_0 = c_0(\dot{\rho}_0)$ и решить численно уравнение (3.12) относительно $\dot{\rho}_0$ с учетом $c_h = \bar{c}$.

Допустимо и равновесное распределение $\varphi(r) = \bar{c}$. Тогда из уравнения движения границы и соотношений (3.8) получаем $\dot{\rho}_0 = 0$, $B^\circ(0) = 0$, т. е. начальная температура равномерна и равна T_0 . Сначала решаем уравнение диффузии в шаровом слое $r \in (\rho_0, L)$ с краевыми условиями

$$c(0, r) = \bar{c}, \quad c(t, \rho_0) = \bar{c}, \quad c(t, L) = gq(t), \quad \dot{q}(t) = \dots, \quad q(0) = \bar{q} = \bar{c}g^{-1}.$$

Если скорость $\dot{q}(0) = -b(T_0)\bar{q}^2$ слишком велика, то жесткость задачи можно понизить, рассмотрев не мгновенное падение давления $p(t)$ в результате вакуумирования, а плавное со значения \bar{p} ($\mu s(T_0)\bar{p} \approx b(T_0)\bar{q}^2$) до нуля на малом отрезке времени $[0, \varepsilon]$. Пока возмущение, вызванное понижением концентрации на поверхности, численно не дошло до границы $r = \rho_0$, считаем прогрев тонкой корки металла равномерным: $T = T(t) = T_0 + vt$, до начала интенсивного распада гидрида теплопоглощение несущественно. Момент времени, когда $\partial_r c(t_0, \rho_0) \neq 0$, примем за новое начало отсчета, возвратившись к исходным «нулевым» обозначениям. Начальное распределение уже подсчитано и из $[Q - \bar{c}]\dot{\rho}_0 = D(T_0)\partial_r c(0, \rho_0)$ вычисляем $\dot{\rho}_0 < 0$.

Далее грубая схема вычислений такова. Подбираем шаг по времени так, чтобы точка $\rho_1 = \rho_0 + \dot{\rho}_0\tau$ (в рамках простейшей аппроксимации) оказалась в следующем узле по r . Определяем температуру $T(t, r)$ на отрезке

$[\rho_1, L]$: значение $B^\circ(\tau)$ вычисляем как $\varkappa \dot{\rho}_0 \rho_1^2$ (т.е. вместо $\dot{\rho}_1$ используем $(\rho_1 - \rho_0)/\tau$), а $A^\circ(\tau)$ находим по значению $T_L(\tau)$. Затем решаем более «медленную» диффузионную задачу неявным методом на слое $t = \tau$, $r \in [\rho_1, L]$. Цикл повторяется до переключения на этап остаточной дегазации.

ОД-модель с теплопоглощением. Укажем лишь необходимые изменения. Для определенности имеем в виду вариант с локальным равновесием на границе раздела фаз. Вместо динамического краевого условия будет

$$b(T_L)c^2(t, L) = -D(T_L)\partial_r c(t, L). \quad (3.14)$$

Равновесие $\varphi(r) = \bar{c}$ недопустимо, если решение краевой задачи понимать в классическом смысле и использовать обычные разностные аппроксимации производных. При формировании начального распределения $\varphi(r) = A + B/r$ значение $\dot{\rho}_0$ не задается: вместо уравнения (3.12) используем граничное условие (3.14) при $t = 0$, $c(0, r) = \varphi(r)$. Более подробно:

$$A + B\rho_0^{-1} = \bar{c}, \quad A + BL^{-1} = c_0 \rightarrow B = B(c_0).$$

Из краевого условия находим $b(T_0)c_0^2 = D(T_0)B(c_0)/L^2 \rightarrow c_0 > 0$. Начальное распределение температуры позволяет получить выражение

$$A^\circ(0) + B^\circ(0)L^{-1} = T_0, \quad B^\circ(0) = \varkappa \dot{\rho}_0 \rho_0^2 \rightarrow T(0, \rho_0) = f(\dot{\rho}_0).$$

Остается численно решить уравнение Стефана относительно $\dot{\rho}_0$:

$$[Q - \bar{c}]\dot{\rho}_0 = -D(f(\dot{\rho}_0))B(c_0)\rho_0^{-2}.$$

Это задача о неподвижной точке ($\dot{\rho}_0 = \Phi(\dot{\rho}_0)$) и можно, в частности, использовать метод простой итерации. Опишем дальнейшую схему вычислений. Выбором шага по времени переходим в узел $\rho_1 = \rho_0 + \tau \dot{\rho}_0$ и определяем температуру $T(\tau, r)$, $r \in [\rho_1, L]$, используя вместо $\dot{\rho}_1$ приближение $\dot{\rho}_0$:

$$A^\circ(\tau) + B^\circ(\tau)L^{-1} = T_L(\tau), \quad B^\circ(\tau) = \varkappa \dot{\rho}_0 \rho_1^2, \quad (\dot{\rho}_1 \approx (\rho_1 - \rho_0)\tau^{-1}).$$

Неявным методом на слое $t = \tau$ решаем диффузионную задачу на отрезке $[\rho_1, L]$. После этого, зная приближенное значение градиента концентрации $\tilde{c}_r \approx \partial_r c(\tau, \rho_1)$, подставляем в уравнение движения границы раздела фаз $[Q - \bar{c}]\dot{\rho}_1 = D(T)\tilde{c}_r$ выражение $T(\tau, \rho_1)$ через $\dot{\rho}_1$ в силу

$$A^\circ(\tau) + B^\circ(\tau)L^{-1} = T_L(\tau), \quad B^\circ(\tau) = \varkappa \dot{\rho}_1 \rho_1^2.$$

Находим неподвижную точку $\dot{\rho}_1$, используя начальное приближение $\dot{\rho}_0$, и повторяем алгоритм циклически, переходя к следующим узлам. Отметим, что простые итерации можно организовать и на каждом слое по времени: получив приближение $\dot{\rho}_1$ можно вернуться к расчету $T(\tau, r)$, $r \in [\rho_1, L]$, используя его вместо значения $\dot{\rho}_0$ в выражении для коэффициента $B^\circ(\tau)$.

Замечание 3. Для формирования начального распределения концентрации $c(0, r)$ можно реализовать предварительный этап: фиксируем отрезок $[\rho_0, L]$, в правой части краевого условия (3.14) добавим слагаемое $\mu s(T_L)p(t)$ ($\mu s(T_0)p(0) = b(T_0)\bar{c}^2$) и примем $\varphi(r) = \bar{c}$. Далее быстро уменьшаем давление $p(t)$ до нуля и получаем новое начальное распределение водорода.

Что касается замены переменной $\theta = r^2$, то при $T = T(t, r)$ имеем $D(T) = D[t, r]$. В правой части уравнения диффузии преобразуем производную «частично», оставляя под знаком производной поток $D\partial_r c$:

$$\partial_t c(t, r) = \partial_r (D[t, r] \partial_r c(t, r)) + 2r^{-1} D[t, r] \partial_r c(t, r).$$

В новых переменных (t, θ) получаем уравнение диффузии

$$\partial_t \tilde{c}(t, \theta) = 4\theta \partial_\theta (D[t, \sqrt{\theta}] \partial_\theta \tilde{c}(t, \theta)) + 6D[t, \sqrt{\theta}] \partial_\theta \tilde{c}(t, \theta).$$

Для образа границы $\xi = \rho^2$ при замене $\theta = r^2$ имеем

$$[Q - \tilde{c}(t, \xi(t))] \dot{\xi}(t) = 4\xi(t) D[t, \sqrt{\xi}] \partial_\theta \tilde{c}(t, \xi(t)).$$

Краевые условия: $\tilde{c}(t, \xi) = \bar{c}$, $b(T_L)\tilde{c}^2(t, L^2) = -2\sqrt{\theta} D[t, L] \partial_\theta \tilde{c}(t, L^2)$.

Учет нагрева ядра. Предполагалось, что нагрев достаточно медленный, приток тепла на границе раздела фаз полностью утилизируется процессом распада гидрида и ядро в процессе сжатия не успевает существенно изменить температуру. Частицы порошка малы, а теплофизические свойства металла значительно отличаются от, скажем, слеподобного гидрида.

Следующее приближение — учесть нагрев гидридного ядра. Имея в виду обратные задачи, будем стремиться учесть лишь самое значимое. Полагая внешний нагрев линейным ($T_L(t) = T_0 + vt$, $T \in [T^-, T^+]$), будем для гидридного ядра искать решение уравнения теплопроводности

$$\nu_* \partial_t T_* = \lambda_* (\partial_r^2 T_* + 2r^{-1} \partial_r T_*), \quad \partial_r T_*|_{r=+0} = 0, \quad \lambda_* \neq \lambda_*(T_*),$$

в виде $T_*(t, r) = \varphi_*(r)t + \psi_*(r)$, $r \in (0, \rho)$. Каждый сферический слой прогревается с постоянной скоростью, как и поверхность. Такую модель не используем в корке α -фазы из-за «искажающего» влияния теплопоглощения при разложении гидрида. В металле, обладающем относительно большим коэффициентом теплопроводности λ , по-прежнему рассматриваем квазистационар

$$T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L].$$

Для определения функций $\varphi_*(r)$, $\psi_*(r)$ имеем соотношения

$$\varphi_*'' + 2r^{-1} \varphi_*' = 0, \quad \nu_* \lambda_*^{-1} \varphi_* = \psi_*'' + 2r^{-1} \psi_*',$$

$$\varphi_*(r) = C_1 + \frac{C_2}{r}, \quad \psi_*(r) = \frac{C_1 \nu_*}{6\lambda_*} r^2 + \frac{C_2 \nu_*}{2\lambda_*} r + C_3 + \frac{C_4}{r}.$$

С учетом равенства $\varphi'_*(+0) = \psi'_*(+0) = 0$ получаем движущуюся со скоростью $C_1 = v_*$ параболу с сужающейся во времени областью определения:

$$T_*(t, r) = v_*t + C_3 + \frac{v_*\nu_*}{6\lambda_*} r^2, \quad r \in [0, \rho(t)].$$

Это приближение согласуется с физическими представлениями. Без учета прогрева ядра ($v_* = 0$) имеем рассматриваемое ранее приближение $T_* = \text{const}$, $t \in [0, t_*]$ ($\rho(t_*) = 0$). Пусть θ — поглощаемое тепло при разложении единицы объема гидрида. Тогда с точностью до $o(\Delta t)$: $\Delta\rho \approx \dot{\rho}\Delta t < 0$,

$$\theta[\rho^3 - (\rho + \Delta\rho)^3] \frac{4\pi}{3} = \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\rho} 4\pi\rho^2\Delta t - \lambda_* \frac{\partial T_*}{\partial r} \Big|_{\rho+\Delta\rho} 4\pi(\rho + \Delta\rho)^2\Delta t.$$

Разделив на $\Delta t \rightarrow 0$, находим уравнение для определения $B^\circ(t)$:

$$\theta\dot{\zeta}(t) = 3\lambda B^\circ(t) + v_*\nu_*\zeta(t), \quad \zeta \equiv \rho^3.$$

Коэффициент $A^\circ(t)$ определяется граничным условием на поверхности: $A^\circ(t) = vt + T_0 - B^\circ(t)/L$. Число параметров модели увеличилось. Для уточнения значений v_* , C_3 можно при $t = 0$ воспользоваться линейными по переменным v_* , C_3 условиями начального сопряжения

$$T_*(0, \rho_0) = T(0, \rho_0), \quad \lambda \partial_r T(0, \rho_0) = \lambda_* \partial_r T_*(0, \rho_0).$$

Обобщение модели дегидрирования. Подытожим изложение диффузионных моделей, учтя распределение растворенного водорода в гидридном ядре, неравномерность прогрева частиц и эффект сжатия. В условиях ТДС-эксперимента теплопередача значительно быстрее диффузии. Это позволяет не усложнять модели совместной системой уравнений в частных производных (диффузии и теплопроводности) с соответствующими перекрестными слагаемыми, пропорциональными в линейном приближении градиентам концентрации и температуры. Для упрощения технических выкладок предполагаем, что концентрации \bar{c} , Q не зависят в пределах ТДС-пика от $T \in [T^-, T^+]$. Например, для гидрида эрбия левая и правая стенки РТС-диаграммы почти вертикальны вплоть до достаточно высокой температуры. При необходимости зависимости $\bar{c}(T)$, $Q(T)$ можно почерпнуть из справочника [23]. Следует только учесть следующее. Во-первых, РТС-диаграммы являются равновесными, так что в динамике на границе раздела фаз использование функции $c_\beta^{crit} = Q(T)$ и условия $c(t, \rho) = \bar{c}(T)$ соответствует квазиравновесному приближению для концентраций. Модель распада $I_h = k(T)Q(T)[1 - c(t, \rho)/\bar{c}(T)]$ уже не является столь жесткой. Во-вторых, при выводе уравнений (дифференцировании соотношения материального баланса) появляются дополнительные слагаемые.

Даже в таком упрощенном виде модели дегидрирования являются параметрически неопределенными. По крайней мере, автору неизвестны экспериментальные данные, настолько хорошо обусловленные, чтобы надеяться на однозначное определение такого большого числа параметров. Конечно, в качестве начальных приближений можно использовать значения из литературных источников (например, коэффициенты диффузии и десорбции). Но следует иметь в виду, что коэффициенты не измеряются, а рассчитываются в соответствии с принятыми моделями, которые могут существенно отличаться. Метод «подгонки» достаточно эффективен, когда имеется надежная информация, позволяющая из физико-химических соображений выбрать набор значений среди их множества (часто континуального). Например, относительно малоинформативные кривые насыщения в методе проницаемости, как правило, обусловлены некоторыми комплексами параметров и одинаково хорошо аппроксимируются наборами значений, не меняющих существенно эти комплексы.

Поверхностная десорбция. Выше представлены модели для α -фазы. Остается добавить диффузионное уравнение и краевые условия для гидридного ядра. Параметры, относящиеся к гидриду, будем снабжать звездочкой. При этом, если окажется еще и индекс, то * перемещаем наверх. Остановимся на моделировании следующего сценария дегидрирования. Пусть имеется «базовая» концентрация Q атомов водорода в гидриде MeH_σ , обусловленная достаточно сильными химическими связями. Меньшая концентрация может быть лишь при декомпозиции: решетка перестраивается и образуется раствор водорода в металле. Гидрид с концентрацией водорода Q является «самостоятельным» материалом и при соответствующем внешнем давлении может поглощать водород. Концентрацию не связанного химическими связями диффундирующего водорода обозначим $u(t, r)$, $c_*(t, r) = u(t, r) + Q$. Считаем u достаточно малой, чтобы коэффициент диффузии D_* в MeH_σ (аррениусовский по температуре) не зависел от u (область высоких давлений и концентраций — вне наших рассуждений):

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_*(T_*[t, r]) \frac{\partial u}{\partial r} \right) - a_1^* u + a_2^* w, \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= a_1^* u - a_2^* w, \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (0, \rho(t)).\end{aligned}$$

При необходимости можно указать предел емкости ловушек: к a_1^* добавить множитель $[1 - w/w_{\max}]$. Дефекты учитываем на уровне поправки, поэтому в пределах ТДС-пика полагаем $a_i^* = \text{const}$. Более детальное моделирование влияния дефектов — самостоятельная тематика. В условиях вакуумирования по достижении определенной температуры начинается активизация распада и всплеск десорбции. Движущаяся граница раздела фаз (фазам

соответствуют разные решетки) определяется критической концентрацией $u^{crit} \approx 0$ ($c_*^{crit} \approx Q$). Десорбция и диффузия в α -фазе активно понижает вблизи границы раздела фаз концентрации c , u ($D_* < D$), решетка MeH_σ становится неустойчивой и происходит перестройка. Нагрев поверхности частиц достаточно медленный, чтобы за время дегидрирования диапазон $[T^-, T^+]$ оказался небольшим и не достигалась критическая температура: требуется обеспечить «плавный» расход водорода.

Граничные условия для гидридного ядра: $u(t, \rho) = 0$, $\partial_r u(t, 0) = 0$.

Что касается особенности при $r = 0$, то при численном моделировании дифференциальный оператор следует представить в форме

$$\partial_r(D_*[t, r]\partial_r u) + 2r^{-1}D_*[t, r]\partial_r u.$$

Второе слагаемое с учетом симметрии $\partial_r u(t, 0) = 0$ аппроксимируется выражением $2\partial_r(D_*\partial_r u)$ при $r \approx 0$. По физическому смыслу уже при $\rho < \rho_0/10$ можно переходить к модели остаточной дегазации.

Аналогичным образом (без $*$) записываются уравнения диффузии с обратимым захватом в шаровом слое металла при $r \in (\rho(t), L(t))$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[D(T) \frac{\partial c}{\partial r} - c(t, r)v(t, r) \right] \right) - a_1 c + a_2 z, \\ \frac{\partial z}{\partial t} &= a_1 c - a_2 z, \quad T = T(t, r), \quad v(t, r) = (1 - \gamma)\dot{\rho}^2(t)r^{-2}. \end{aligned}$$

Вследствие эффекта сжатия с коэффициентом $\gamma \in (0, 1)$ переменные $L(t)$ и $\rho(t)$ связаны соотношением $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3$.

Уравнение движения границы раздела фаз (условие Стефана):

$$[Q - \gamma(c(t, \rho) + z(t, \rho))]\dot{\rho}(t) = D(T_\rho)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_\rho - D_*(T_\rho^*)\frac{\partial u}{\partial r}\Big|_\rho,$$

$T_\rho = T(t, \rho(t))$, $T_\rho^* = T_*(t, \rho(t))$. Диффузионный приток атомов водорода из гидридного ядра замедляет движение границы, поддерживая на внутренней границе раздела постоянную концентрацию $c_*(t, \rho) = Q$ ($u(t, \rho) = 0$).

Граничное условие (3.4) на внешней (тоже свободно движущейся) поверхности требует следующей корректировки:

$$\dot{\Theta}(t)L^{-2}(t) = \mu s(T_L)p(t) - b(T_L)q^2(t) - D(T_L)\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_L, \quad \Theta(t) \equiv q(t)L^2(t).$$

Модель разложения гидрида и условие быстрого растворения (3.6) оставим без изменений. Граничное условие на границе раздела фаз:

$$k(T[t, \rho])Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}] = -D(T[t, \rho])\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{\rho(t)} + D_*(T[t, \rho])\frac{\partial u}{\partial r}\Big|_{\rho(t)}.$$

Другой возможный вариант: $k = k(T_*[t, \rho])$. Когда потенциальная скорость распада гидрида намного превышает диффузионные возможности металла, соотношение заменяем локальным равновесием $c(t, \rho) = \bar{c}$, исключая из модели параметр k . Если растворение нельзя считать быстрым ($c(t, L) = gq(t)$), то используем уравнение баланса потоков:

$$k^+(T_L)c(t, L) - k^-(T_L)q(t) = -D(T_L)\partial_r c(t, L), \quad T_L(t) \equiv T(t, L(t)).$$

Если необходимо, при концентрациях $c(t, L)$ и $q(t)$ добавляются «тормозящие» множители $[1 - q(t)/\bar{q}]$ и $[1 - c(t, L)/\bar{c}]$ ($\bar{c} = g\bar{q}$, $g = k^-/k^+$).

В металле распределение температуры при монотонном нагреве считаем прежним: (вогнутый) гиперболический квазистационар. Если учесть нагрев ядра (например, в приближении движущейся параболы), то температуры T_ρ и T_ρ^* взаимосвязаны и, по-видимому, корректнее считать аррениусовский коэффициент k зависящим не от T , а от T_* : $k = k(T_\rho^*)$.

Если поддерживать относительно большое давление $p(t)$, то слагаемое μsp в граничном условии существенно. Температура контролируется точнее вследствие высокой теплопроводности водорода. Вместо задания $T_L(t)$ можно использовать модель теплообмена (например, Ньютона) между газом и металлом. При глубоком вакуумировании подойдет модель нагрева излучением. Предполагается, что площадь соприкосновения частиц порошка незначительна. Если порошок спрессован, то следует использовать модели переноса в пористой среде. В приложениях закон нагрева следует считать функциональным параметром (управлением). Температуру можно варьировать, например, с целью стабилизации потока водорода на заданном уровне (гидридные аккумуляторы для водородных двигателей). Применимы развитые общие методы минимизации функционалов [14].

Перейдем к начальным данным. Варианты их выбора подробно описаны для α -фазы. Когда дополнительно учитывается сжатие, следует по контексту отличать $L = L_0 = L(0)$ и $L = L(t)$. Фиксируем малую начальную скорость движения границы $\dot{\rho}_0 < 0$ ($|\dot{\rho}(0)| \ll 1$) и гиперболическое начальное распределение концентрации водорода (см. (3.9)–(3.11))

$$c(0, r) = A + B r^{-1}, \quad a_1 c(0, r) = a_2 z(0, r), \quad r \in [\rho_0, L_0].$$

Тогда однозначно определяется и начальное квазистационарное распределение температуры. Остается уточнить распределение концентрации $u(0, r)$ диффундирующих атомов H в гидриде. Полагаем

$$u(0, r) = \bar{u} = \text{const}, \quad r \in [0, \rho_0 - \varepsilon], \quad 0 < \varepsilon \ll 1, \quad u(0, \rho_0) = 0.$$

На отрезке $[\rho_0 - \varepsilon, \rho_0]$ следует сгладить распределение $u(0, r)$ функцией, монотонно убывающей и вогнутой. Значение $\partial_r u(0, \rho_0)$ подбираем так, что-

бы величина $D_*(T_{\rho_0}^*)\partial_r u(0, \rho_0)$ составляла малую часть плотности диффузионного потока в α -фазе ($< 10-20\%$) при $t = 0$, $r = \rho_0$. Коэффициент диффузии D_* существенно меньше D . Для ловушек примем

$$\partial_t w(0, r) = 0 \Rightarrow a_1^* u(0, r) = a_2^* w(0, r), \quad r \in [0, \rho_0].$$

Выбор начальной скорости $\dot{\rho}_0$ согласовывался с условием Стефана без учета диффузии в β -фазе (см. (3.10)), которая замедляет движение границы. Поэтому следует внести поправку, несколько уменьшив значение $|\dot{\rho}_0|$. Эти детали существенны лишь в техническом плане при численном моделировании: при $L_0 - \rho_0 \ll 1$ начальная стадия ($T \approx T_0$) слабо влияет лишь на «хвост» ТДС-пика, но не на основную (центральную) его часть и спадающий фронт. На коррекции моделей с *объемной десорбцией* не останавливаемся, поскольку требуется лишь добавить указанные краевые условия для уравнения диффузии в гидридном ядре.

3.2. Численное решение краевой задачи ТДС

Изложим подробнее алгоритм численного решения краевой задачи ТДС-дегидрирования с учетом сжатия и теплопоглощения [164, 169]. Остановимся на модели с объемной десорбцией и локальным равновесием на границе раздела фаз, пренебрегая дефектами ($z = 0$, $a_i = 0$):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[D(T[t, r]) \frac{\partial c}{\partial r} - c v \right] \right), \quad t \in (0, t_*), \quad r \in (\rho(t), L(t)),$$

$$c(0, r) = A + \frac{B}{r} = \frac{L_0 c_0 - \bar{c} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + L_0 \rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{(L_0 - \rho_0)} \frac{1}{r}, \quad r \in (\rho_0, L_0),$$

$$v(t, r) = (1 - \gamma) \frac{\rho^2 \dot{\rho}}{r^2} = \frac{L^2 \dot{L}}{r^2}, \quad [Q - \gamma c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) = D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho},$$

$$D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{L(t)} = -b(T_L) c^2(t, L), \quad c(t, \rho(t)) = \bar{c}, \quad T_L(t) \equiv T(t, L),$$

$$T = A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho(t), L(t)], \quad (1 - \gamma) [\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3,$$

$$A^\circ(t) + B^\circ(t) L^{-1}(t) = T_L(t), \quad B^\circ(t) = \kappa \rho^2(t) \dot{\rho}(t), \quad T_L(t) = T_0 + vt.$$

Здесь $c_0 \equiv c(0, L_0) < \bar{c} < Q$, $\rho(0) = \rho_0$. Величины Q , \bar{c} , κ , γ считаем постоянными в пределах ТДС-пика $T \in [T^-, T^+]$.

После того как гидридное ядро исчезнет ($\rho(t_*) = 0$), переходим к задаче дегазации без подвижных границ ($r \in [0, L_*]$, $L_* = L(t_*)$) с условием

симметрии $\partial_r c(t, 0) = 0$ и равномерным нагревом $T(t, r) = T_L(t) \equiv T(t)$:

$$\partial_t c = D(t)(\partial_r^2 c + 2r^{-1}\partial_r c), \quad t \in (t_*, t^*), \quad r \in (0, L_*), \quad \varphi_*(r) = c(t_*, r),$$

$$D\partial_r c|_{L_*} = -bc^2(t, L_*), \quad \partial_r c|_{r=+0} = 0, \quad D(t) \equiv D(T(t)), \quad b(t) \equiv b(T(t)).$$

Момент времени t^* определяется условием $J(t^*) = b(t^*)c^2(t^*, L_*) \approx 0$.

Преобразование краевой задачи. При $\rho \ll L$ можно пренебречь малым ядром β -фазы и численно переключиться на этап дегазации. Требование к точности вычислений снижается на этапе остаточного спада десорбции. Поэтому остановимся на следующем варианте: движущийся и расширяющийся отрезок $[\rho(t), L(t)]$ преобразуется в $[0, 1]$ с последующим выбором равномерной сетки. Введем следующую замену переменных:

$$(t, r) \leftrightarrow (t, x), \quad r = \rho(t) + x[L(t) - \rho(t)], \quad u(t, x) = c(t, r(t, x)).$$

Краевая задача ТДС-дегидрирования после замены переменных:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{(L - \rho)^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(D(T) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + f(t, x) \frac{\partial u}{\partial x}, \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, 1),$$

$$f(t, x) \equiv \left[\dot{\rho}(t)(1 - x) + \dot{L}(t)x + \frac{2D(T)}{\rho + x(L - \rho)} - w(t, x) \right] \frac{1}{L - \rho},$$

$$w(t, x) \equiv v(t, r(t, x)) = \frac{(1 - \gamma)\rho^2(t)\dot{\rho}(t)}{(\rho + x(L - \rho))^2} = \frac{L^2(t)\dot{L}(t)}{(\rho + x(L - \rho))^2},$$

$$u(0, x) = \frac{L_0 u_0 - \bar{u} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + \frac{L_0 \rho_0 (\bar{u} - u_0)}{(L_0 - \rho_0)[\rho_0 + x(L_0 - \rho_0)]}, \quad \bar{u} = \bar{c},$$

$$u_0 \equiv u(0, 1), \quad [Q - \gamma u(t, 0)]\dot{\rho}(t) = \left[\frac{D(T)}{(L - \rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \right] \Big|_{x=0}, \quad \rho(0) = \rho_0,$$

$$\left[\frac{D(T)}{(L - \rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \right] \Big|_{x=1} = -b(T_L)u^2(t, 1), \quad u(t, 0) = \bar{u} < Q,$$

$$(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3, \quad T_L(t) \equiv T(t, L(t)) = T_0 + vt,$$

$$T(t, x) = A^\circ(t) + \frac{B^\circ(t)}{\rho + x(L - \rho)}, \quad A^\circ + B^\circ L^{-1} = T_L, \quad B^\circ = \kappa \rho^2 \dot{\rho}.$$

Формально можно забыть о физическом смысле функции $\rho(t)$ как границы раздела фаз, а $L(t)$ как радиуса частицы, и рассматривать их как функциональные параметры. Заметим, что обобщенно краевую задачу для урав-

нения диффузии можно записать в стандартной форме:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi_1 \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \Phi_2 \frac{\partial u}{\partial x}, \quad u(0, x) = \psi(x), \\ u(t, 0) &= \bar{u}, \quad \left(\Phi_3 \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=1} = -b(T_L)u^2(t, 1).\end{aligned}$$

Но здесь «коэффициенты» $\Phi_i = \Phi_i(t, x; u(\cdot))$ являются нелинейными функционалами от решения u . Действительно, считая функцию $u(t, x)$ формально известной, получаем из условия Стефана (с учетом зависимости температуры на (α, β) -границе $T(t, 0)$ при $x = 0$ от функций $\rho(t)$, $\dot{\rho}(t)$) обыкновенное дифференциальное уравнение для $\rho(t)$: $\dot{\rho} = G(t, \rho, \dot{\rho})$. Значение ρ_0 задано, а $\dot{\rho}_0$ вычисляется (см. п. 1,2 изложенного ниже алгоритма). По решению $\rho(t)$ однозначно определяются функции $L(t)$, $f(t, x)$, $T(t, x)$. По этим причинам вычислительный алгоритм будет основан на неявной разностной схеме и носить итерационный характер.

Неявная разностная схема. Введем равномерную сетку узлов $\{(x_i, t_n)\}$: $x_i = ih$, $i = 0, 1, \dots, N$, $t_n = n\tau$, где $h = 1/N$ — шаг по пространственной переменной, τ — по времени. Обозначим сеточные аппроксимации

$$\begin{aligned}U_i^n &\approx u(t_n, x_i), \quad L_n \approx L(t_n), \quad \rho_n \approx \rho(t_n), \quad \dot{\rho}_n \approx \dot{\rho}(t_n), \\ \dot{L}_n &\approx \dot{L}(t_n), \quad a_i^n \equiv 0.5(D(T[t_n, x_i]) + D(T[t_n, x_{i-1}])).\end{aligned}$$

Из начальных данных имеем $U_i^0 = u(0, x_i)$. Для аппроксимации уравнения диффузии с порядком $O(h^2 + \tau)$ в узле (x_i, t_n) используем четырехточечный шаблон $(x_{i\pm 1}, t_{n+1})$, (x_i, t_n) , (x_i, t_{n+1}) :

$$\begin{aligned}\frac{U_i^{n+1} - U_i^n}{\tau} &= \frac{a_{i+1}^{n+1}(U_{i+1}^{n+1} - U_i^{n+1}) - a_i^{n+1}(U_i^{n+1} - U_{i-1}^{n+1})}{h^2(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2} + \\ &+ K_i^{n+1} \frac{U_{i+1}^{n+1} - U_{i-1}^{n+1}}{2h(L_{n+1} - \rho_{n+1})}, \\ K_i^{n+1} &\equiv \dot{\rho}_{n+1}(1 - x_i) + \dot{L}_{n+1}x_i + \frac{2a_i^{n+1}}{\rho_{n+1} + x_i(L_{n+1} - \rho_{n+1})} - w_i^{n+1}.\end{aligned}$$

Как вычисляются неизвестные пока величины ρ_{n+1} , L_{n+1} и $\dot{\rho}_{n+1}$, \dot{L}_{n+1} укажем позже. Здесь воспринимаем их формально как параметры. Итерации на каждом слое по времени будут связаны именно с уточнением производных $\dot{\rho}_{n+1}$, \dot{L}_{n+1} . Далее, умножим обе части полученного разностного уравнения на $(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 h^2$, обозначим $s_{n+1} = (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 h^2 / \tau$ и

приведем подобные слагаемые:

$$\begin{aligned} b_i U_{i+1}^{n+1} - c_i U_i^{n+1} + a_i U_{i-1}^{n+1} &= -s_{n+1} U_i^n, \\ b_i &\equiv a_{i+1}^{n+1} + 0.5h K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}), \\ c_i &\equiv a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1} + s_{n+1}, \quad a_i \equiv a_i^{n+1} - 0.5h K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}). \end{aligned}$$

Система решается методом прогонки:

$$U_i^{n+1} = \alpha_{i+1}^{n+1} U_{i+1}^{n+1} + \beta_{i+1}^{n+1}, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad n \geq 1.$$

Условия устойчивости выполнены ($h \ll 1$):

$$|c_i| \geq |a_i| + |b_i| = a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1}, \quad s_{n+1} > 0.$$

Граничные условия имеют вид

$$U_0^{n+1} = \eta Q, \quad D(T_L^{n+1}) \frac{3U_N^{n+1} - 4U_{N-1}^{n+1} + U_{N-2}^{n+1}}{2h(L_{n+1} - \rho_{n+1})} = -b(T_L^{n+1})(U_N^{n+1})^2.$$

Прогночные коэффициенты для $i = 2, \dots, N-1$ равны

$$\begin{aligned} \alpha_{i+1}^{n+1} &= \frac{a_{i+1}^{n+1} + \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})}{s_{n+1} + a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1} - \left[a_i^{n+1} - \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}) \right] \alpha_i^{n+1}}, \\ \beta_{i+1}^{n+1} &= \frac{s_{n+1} U_i^n + \left[a_i^{n+1} - \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}) \right] \beta_i^{n+1}}{s_{n+1} + a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1} - \left[a_i^{n+1} - \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}) \right] \alpha_i^{n+1}}. \end{aligned}$$

Рассмотрим левую границу при $i = 1$. Подставляя в уравнение

$$\begin{aligned} s_{n+1}(U_1^{n+1} - U_1^n) &= \left[a_2^{n+1} + 0.5h K_1^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}) \right] U_2^{n+1} - \\ &- (a_1^{n+1} + a_2^{n+1}) U_1^{n+1} + \left[a_1^{n+1} - 0.5h K_1^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}) \right] U_0^{n+1} \end{aligned}$$

значение $U_0^{n+1} = \bar{c} = \eta Q$, получим

$$\begin{aligned} \alpha_2^{n+1} &= \frac{a_2^{n+1} + \frac{h}{2} K_1^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})}{a_1^{n+1} + a_2^{n+1} + s_{n+1}}, \\ \beta_2^{n+1} &= \frac{s_{n+1} U_1^n + \bar{c} \left[a_1^{n+1} - \frac{h}{2} K_1^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1}) \right]}{a_1^{n+1} + a_2^{n+1} + s_{n+1}}. \end{aligned}$$

По значениям α_2^{n+1} и β_2^{n+1} вычисляются α_i^{n+1} , β_i^{n+1} , $i = 3, \dots, N$.
Для нахождения U_N^{n+1} используем граничное условие

$$D(T_L^{n+1}) \frac{(3U_N^{n+1} - 4U_{N-1}^{n+1} + U_{N-2}^{n+1})}{2h(L_{n+1} - \rho_{n+1})} = -b(T_L^{n+1})(U_N^{n+1})^2.$$

Подставим связи

$$U_{N-2}^{n+1} = \alpha_{N-1}^{n+1} U_{N-1}^{n+1} + \beta_{N-1}^{n+1}, \quad U_{N-1}^{n+1} = \alpha_N^{n+1} U_N^{n+1} + \beta_N^{n+1}$$

и обозначим

$$A \equiv 3 - 4\alpha_N^{n+1} + \alpha_{N-1}^{n+1}\alpha_N^{n+1}, \quad B \equiv \alpha_{N-1}^{n+1}\beta_N^{n+1} + \beta_{N-1}^{n+1} - 4\beta_N^{n+1}.$$

Граничное условие на внешней поверхности переписывается в форме

$$2hb(T_L^{n+1})(L_{n+1} - \rho_{n+1})D^{-1}(T_L^{n+1})(U_N^{n+1})^2 + AU_N^{n+1} + B = 0.$$

Выбираем положительный корень U_N^{n+1} квадратного уравнения.

На краевой задаче остаточной дегазации не останавливаемся.

Алгоритм численного решения. Рассматриваем краевую задачу ТДС-дегидрирования в переменных (t, x) , $x \in [0, 1]$.

1. Определяем начальные данные $\psi(x) \equiv u(0, x)$. Для этого находим $u_0 = u(0, 1)$, используя при $t = 0$ граничное условие

$$\frac{D(T_L)}{(L - \rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=1} = -b(T_L)u^2(t, 1), \quad T_L(t) = T_0 + vt,$$

и начальное распределение $c(0, r) = A + B/r$ в форме

$$\psi(x) \equiv u(0, x) = \frac{L_0 u_0 - \bar{u} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + \frac{L_0 \rho_0 (\bar{u} - u_0)}{(L_0 - \rho_0)[\rho_0 + x(L_0 - \rho_0)]}, \quad \bar{u} = \bar{c} < Q.$$

Получается уравнение с одним положительным корнем u_0 :

$$u_0^2 + \frac{D(T_0)\rho_0}{b(T_0)L_0(L_0 - \rho_0)} u_0 - \frac{D(T_0)\rho_0 \bar{u}}{b(T_0)L_0(L_0 - \rho_0)} = 0.$$

2. Вычисляем начальную скорость $\dot{\rho}_0 = \dot{\rho}(0)$ из условия Стефана

$$[Q - \gamma \bar{u}] \dot{\rho}_0 = \frac{D(T(0, 0))}{L_0 - \rho_0} \psi'(0), \quad \psi'(0) = -\frac{L_0(\bar{u} - u_0)}{\rho_0}.$$

Здесь коэффициент диффузии является нелинейной функцией от $\dot{\rho}_0$.
Температура $T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t)/r$ в переменных (t, x) :

$$T(t, x) = T_L(t) + \kappa \rho^2 \dot{\rho} (L - \rho)(1 - x) [L(\rho + x(L - \rho))]^{-1}.$$

Следовательно, выполнено $T(0, 0) = T_0 + \varkappa \dot{\rho}_0 \rho_0 (L_0 - \rho_0) L_0^{-1} \equiv f_0(\dot{\rho}_0)$. С учетом аррениусовской зависимости $D(T)$ для нахождения $\dot{\rho}_0$ имеем

$$\dot{\rho}_0 = -\frac{L_0(\bar{u} - u_0)}{(Q - \gamma \bar{u})(L_0 - \rho_0)\rho_0} D_0 \exp \{ -E_D/[Rf_0(\dot{\rho}_0)] \}.$$

Это задача о неподвижной точке: $\dot{\rho}_0 = F_0(\dot{\rho}_0)$. Функция $f_0(\dot{\rho}_0)$ линейна, начальное приближение для метода простых итераций определяется графически. Значение $\dot{\rho}_0$ определяет начальное распределение $T(0, x)$.

3. Вычисляем величину $\rho_1 = \rho_0 + \tau \dot{\rho}_0$ и значение $L_1 \approx L(\tau)$ из условия $(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho_1^3] = L_0^3 - L_1^3$. Определяем температуру $T(\tau, r)$ при $r \in [\rho_1, L_1]$, используя в выражении $B^\circ(\tau) = \varkappa \dot{\rho}_1 \rho_1^2$ вместо неизвестного пока $\dot{\rho}_1$ начальное значение $\dot{\rho}_0$. В переменных (t, x) полагаем

$$T(\tau, x) = T_L(\tau) + \frac{\varkappa \rho_1^2 \dot{\rho}_0 (L_1 - \rho_1)(1 - x)}{L_1[\rho_1 + x(L_1 - \rho_1)]}, \quad x \in [0, 1].$$

4. Неявным методом на слое $t = \tau$ решаем диффузионную задачу. При этом в формуле, определяющей значения K_i^1 , величины $\dot{\rho}_1$, \dot{L}_1 заменяем на известные пока только $\dot{\rho}_0$ и \dot{L}_0 из соотношения $(1 - \gamma)\rho_0^2 \dot{\rho}_0 = L_0^2 \dot{L}_0$. Порядок аппроксимации останется по-прежнему $O(\tau + h^2)$.

5. Зная приближенное значение градиента $\tilde{c}_r \approx \partial_r c(\tau, \rho_1)$, подставляем в уравнение движения границы

$$[Q - \gamma \bar{c}] \dot{\rho}_1 = D(T(\tau, \rho_1)) \tilde{c}_r$$

выражение температуры $T(\tau, \rho_1)$ через переменную $\dot{\rho}_1$ в силу соотношений

$$A^\circ(\tau) + B^\circ(\tau) L^{-1}(\tau) = T_L(\tau), \quad B^\circ(\tau) = \varkappa \dot{\rho}_1 \rho_1^2.$$

В переменных (t, x) получаем уравнение для определения $\dot{\rho}_1$:

$$[Q - \gamma \bar{u}] \dot{\rho}_1 = \frac{D(f_1(\dot{\rho}_1))}{L_1 - \rho_1} \tilde{u}_x, \quad \tilde{u}_x \approx \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0},$$

$$f_1(\dot{\rho}_1) \equiv T_L(\tau) + \varkappa \rho_1 \dot{\rho}_1 (L_1 - \rho_1) L_1^{-1}.$$

Задачу о неподвижной точке $\dot{\rho}_1 = F_1(\dot{\rho}_1)$ решаем простыми итерациями.

6. Возвращаемся к пункту 3, где мы вынуждены были использовать вместо $\dot{\rho}_1$ значение $\dot{\rho}_0$. Теперь уже в выражении $B^\circ(\tau) = \varkappa \dot{\rho}_1 \rho_1^2$ подставляем текущее приближение $\dot{\rho}_1$ и переходим к пункту 4. В формуле для K_i^1 используем значение $\dot{\rho}_1$ и соответствующее выражение $\dot{L}_1 = (1 - \gamma)\rho_1^2 \dot{\rho}_1 L_1^{-2}$. Таких итераций целесообразно сделать несколько. Для более грубых расчетов этот пункт алгоритма можно опустить.

Таблица 3.1. Общие значения параметров

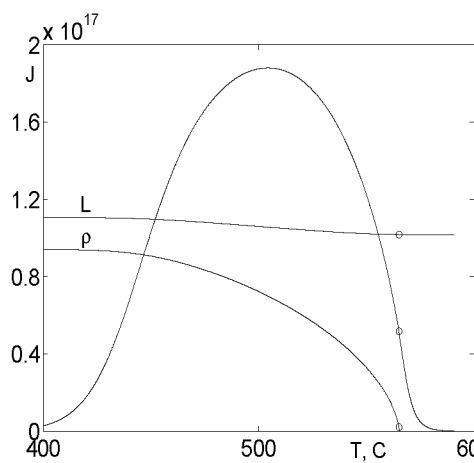
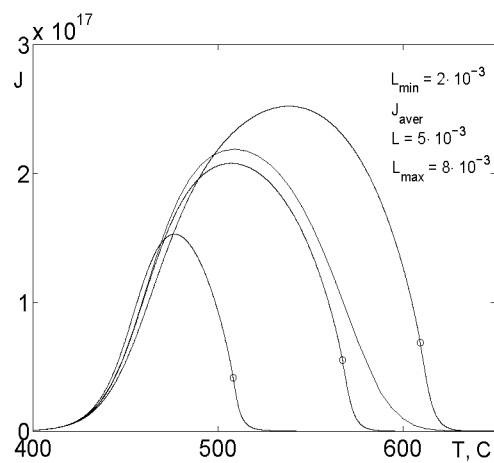
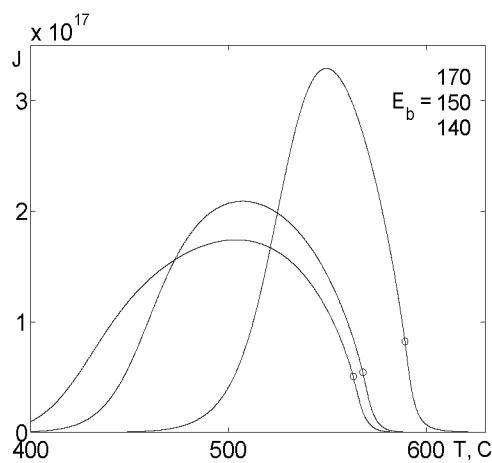
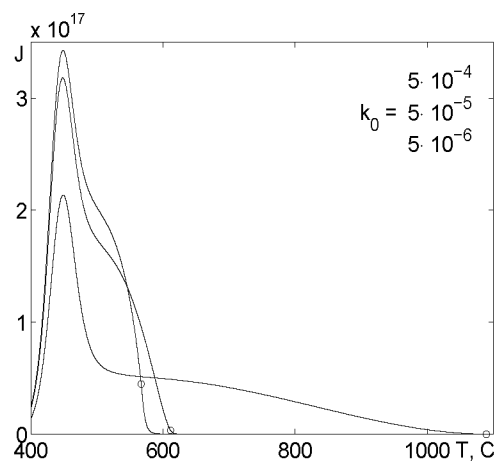
$b_0 = 7 \cdot 10^{-8}$	$E_b = 120$	$g_0 = 100$	$E_g = 0$	$Q = 4 \cdot 10^{22}$
$D_0 = 8 \cdot 10^{-3}$	$E_D = 50$	$T_0 = 400$	$\dot{T} = 0.3$	$L_0 = 5 \cdot 10^{-3}$
$k_0 = 5 \cdot 10^{-5}$	$E_k = 5$	$\eta = 0.15$	$\gamma = 0.75$	$\varkappa = 10^5$

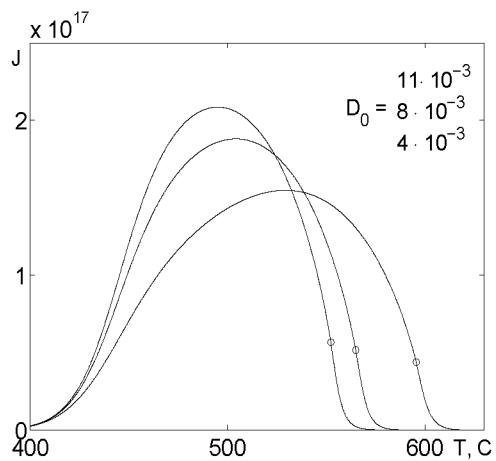
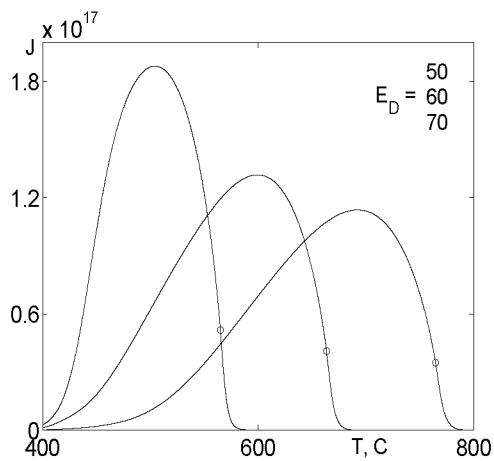
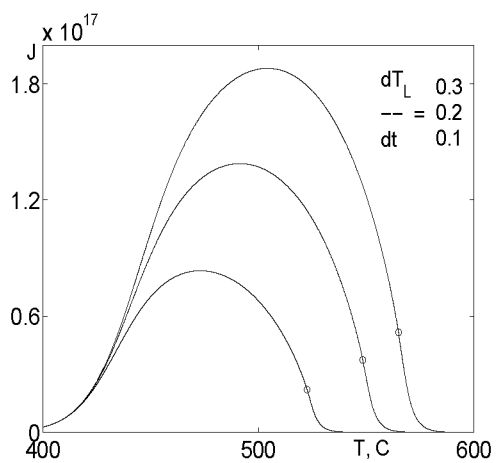
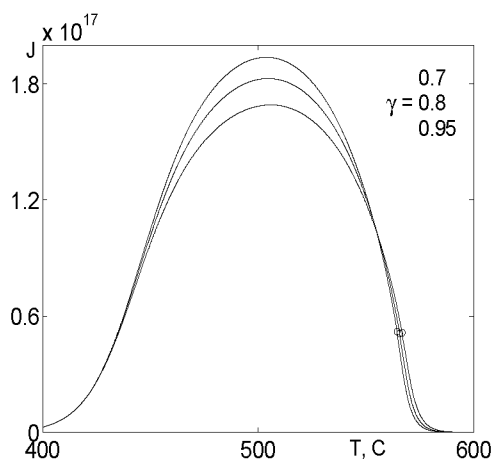
7. Переходим на следующий слой по времени $t = 2\tau$ и действуем аналогично пунктам 3–6: $\rho_2 = \rho_1 + \tau \dot{\rho}_1$ и т. д. Критерием остановки вычислений служит практически полное разложение гидрида: $\rho(t_*) \approx 0$.

8. Переходим к этапу дегазации металла с растворенным водородом.

Вычислительные эксперименты. Ресорбцией водорода пренебрегаем: $\mu sp \approx 0$. На рисунках, иллюстрирующих влияние вариаций кинетических параметров, изображены графики плотности объемной десорбции $J = bc_L^2$ при линейном нагреве. Значения параметров соответствуют убыванию максимума. Остальные параметры, общие для всех графиков, берутся из таблицы 3.1. Кружком отмечается момент окончания распада гидрида. Распределение частиц по радиусам нормальное: средний радиус $\bar{L} = 5 \times 10^{-3}$ см, $\sigma = 10^{-3}$ см. Использовался набор из 10 радиусов, этого вполне достаточно для достижения заметного эффекта сглаживания.

На рис. 3.1 приведен график зависимости плотности потока термодесорбции J от текущей температуры $T = T_L$ ($T_L(t) \leftrightarrow t$) и масштабированные кривые $L \cdot \max J / [1.5 \max L]$, $\rho \cdot \max J / [2 \max \rho]$. На рис. 3.2 приведены графики $J(T)$ при $E_b = 150$. Изменения по убыванию максимума следующие: $L = L_{\max} = 8 \times 10^{-3}$; с распределением частиц порошка по радиусам; $L = 5 \times 10^{-3}$; $L = L_{\min} = 2 \times 10^{-3}$. Рис. 3.3 показывает, что энергия активации десорбции E_b существенно влияет на динамику потока, меняется вид кривой. Вариации значений: $E_b = 170; 150; 140$ ($L = 5 \times 10^{-3}$). На рис. 3.4 два графика $J(T)$. Верхний — на границе раздела фаз поддерживается локальное равновесная концентрация растворенного водорода \bar{c} , нижний — с плотностью потока распада $I_h = kQ(1 - c/\bar{c})$ ($k_0 = 5 \cdot 10^{-5}$, $E_k = 5$). Чем медленнее диффузия (рис. 3.5, 3.6), тем ниже и более смещен вправо график. Рис. 5 иллюстрирует влияние предэкспоненты диффузии D_0 ($\varkappa = 10^6$). Изменения следующие: $D_0 = 11 \times 10^{-3}$; 8×10^{-3} ; 4×10^{-3} . Вариации для рис. 6 ($\varkappa = 10^6$): $E_D = 50; 60; 70$. Рис. 3.7 иллюстрирует влияние скорости нагрева. Изменения скорости: $\dot{T} = 0.3; 0.2; 0.1$. Рис. 3.8 отражает зависимость графика плотности десорбционного потока от коэффициента сжатия. При этом $\varkappa = 10^6$, $\gamma = 0.7; 0.8; 0.95$.

Рис. 3.1. Графики J , L , ρ .Рис. 3.2. Распределение по L_0 .Рис. 3.3. Влияние параметра E_b .Рис. 3.4. Влияние параметра k_0 .

Рис. 3.5. Влияние параметра D_0 .Рис. 3.6. Влияние параметра E_D .Рис. 3.7. Влияние скорости \dot{T} .Рис. 3.8. Влияние значения γ .

3.3. Модификация алгоритма для ПД-модели

Рассмотрим краевую задачу с поверхностной десорбцией (ПД):

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[D(T[t, r]) \frac{\partial c}{\partial r} - c(t, r) v(t, r) \right] \right), \quad r \in (\rho(t), L(t)), \\ c(0, r) &= A + \frac{B}{r} = \frac{L_0 c_0 - \bar{c} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + L_0 \rho_0 \frac{\bar{c} - c_0}{(L_0 - \rho_0)} \frac{1}{r}, \quad c_0 \equiv c(0, L_0), \\ v(t, r) &= (1 - \gamma) \frac{\rho^2 \dot{\rho}}{r^2} = \frac{L^2 \dot{L}}{r^2}, \quad [Q - \gamma c(t, \rho)] \dot{\rho}(t) = D(T[t, \rho]) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{\rho(t)}, \\ c(t, \rho) &= \bar{c}, \quad \dot{\Theta} L^{-2} = -b(T_L) q^2 + D(T_L) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_L, \quad \Theta \equiv q L^2, \quad c(t, L) = g q(t), \\ T(t, r) &= A^\circ(t) + B^\circ(t) r^{-1}, \quad r \in [\rho, L], \quad (1 - \gamma) [\rho_0^3 - \rho^3] = L_0^3 - L^3, \\ A^\circ(t) + B^\circ(t) L^{-1}(t) &= T_L(t), \quad B^\circ(t) = \kappa \rho^2(t) \dot{\rho}(t), \quad T_L(t) = T_0 + v t.\end{aligned}$$

После того как гидридное ядро исчезнет ($\rho(t_*) = 0$), переходим к задаче остаточной дегазации: $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$,

$$\begin{aligned}\partial_t c &= D(t) (\partial_r^2 c + 2r^{-1} \partial_r c), \quad t \in (t_*, t^*), \quad r \in (0, L_*), \quad \varphi_*(r) = c(t_*, r), \\ \dot{q}(t) &= -b(t) q^2(t) - D(t) \partial_r c \Big|_{L_*}, \quad \partial_r c \Big|_{r=+0} = 0, \quad c(t, L_*) = g q(t).\end{aligned}$$

Момент времени t^* определяется условием $J(t^*) = b(t^*) q^2(t^*) \approx 0$.

Преобразование краевой задачи. После замены переменных

$$(t, r) \leftrightarrow (t, x), \quad r = \rho(t) + x[L(t) - \rho(t)], \quad u(t, x) = c(t, r(t, x))$$

получим краевую задачу:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{(L - \rho)^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(D(T) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + f(t, x) \frac{\partial u}{\partial x}, \quad x \in (0, 1), \\ f(t, x) &\equiv \left[\dot{\rho} (1 - x) + \dot{L} x + \frac{2D(T)}{\rho + x(L - \rho)} - w(t, x) \right] \frac{1}{L - \rho}, \\ w(t, x) &\equiv v(t, r(t, x)) = \frac{(1 - \gamma) \rho^2 \dot{\rho}(t)}{(\rho + x(L - \rho))^2} = \frac{L^2 \dot{L}(t)}{(\rho + x(L - \rho))^2},\end{aligned}$$

$$u(0, x) = \frac{L_0 u_0 - \bar{u} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + \frac{\bar{u} - u_0}{(L_0 - \rho_0)} \frac{L_0 \rho_0}{\rho_0 + x(L_0 - \rho_0)}, \quad \bar{u} = \bar{c},$$

$$[Q - \gamma u(t, 0)] \dot{\rho}(t) = \left[\frac{D(T)}{(L - \rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \right] \Big|_{x=0}, \quad \rho(0) = \rho_0, \quad u(t, 0) = \bar{u},$$

$$u(t, 1) = gq(t), \quad \Theta \equiv qL^2, \quad \dot{\Theta} L^{-2} = -b(T_L)q^2 - \frac{D(T_L)}{(L - \rho)} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=1},$$

$$(1 - \gamma)[\rho_0^3 - \rho^3(t)] = L_0^3 - L^3(t), \quad T_L(t) \equiv T(t, L(t)) = T_0 + vt,$$

$$T(t, x) = A^\circ(t) + \frac{B^\circ(t)}{\rho + x(L - \rho)}, \quad B^\circ = \kappa \rho^2 \dot{\rho}, \quad A^\circ + B^\circ L^{-1} = T_L.$$

Обобщенно краевую задачу можно записать в стандартной форме:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi_1 \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \Phi_2 \frac{\partial u}{\partial x}, \quad u(0, x) = \psi(x),$$

$$u(t, 0) = \bar{u}, \quad u(t, 1) = gq(t), \quad \frac{d}{dt} [\Phi_3 q] = -b(T_L)q^2(t) - \Phi_4 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=1}.$$

Но «коэффициенты» $\Phi_{1,2} = \Phi_{1,2}(t, x; u(\cdot))$, $\Phi_{3,4} = \Phi_{3,4}(t; u(\cdot))$ являются нелинейными функционалами от решения u . Действительно, считая функцию $u(t, x)$ формально известной, получаем из условия Стефана (с учетом зависимости $T(t, 0)$ от $\rho(t)$, $\dot{\rho}(t)$) уравнение $\dot{\rho} = G(t, \rho, \dot{\rho})$. Значение ρ_0 задано, а $\dot{\rho}_0$ вычисляется (см. ниже). По решению $\rho(t)$ определяются функции $L(t)$, $f(t, x)$, $T(t, x)$. По этим причинам алгоритм основан на неявной схеме.

Неявная разностная схема. Введем сетку $x_i = ih$, $i = 0, 1, \dots, N$, $t_n = n\tau$, где $h = 1/N$ — шаг по x , τ — по времени. Аппроксимации:

$$U_i^n \approx u(t_n, x_i), \quad L_n \approx L(t_n), \quad \rho_n \approx \rho(t_n), \quad \dot{\rho}_n \approx \dot{\rho}(t_n), \quad \dot{L}_n \approx \dot{L}(t_n),$$

$a_i^n \equiv 0.5(D(T[t_n, x_i]) + D(T[t_n, x_{i-1}]))$. Из начальных данных $U_i^0 = u(0, x_i)$. Для аппроксимации уравнения диффузии с порядком $O(h^2 + \tau)$ в узле (x_i, t_n) используем четырехточечный шаблон $(x_{i\pm 1}, t_{n+1})$, (x_i, t_n) , (x_i, t_{n+1}) :

$$\begin{aligned} \frac{U_i^{n+1} - U_i^n}{\tau} &= \frac{1}{h^2(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2} \left[a_{i+1}^{n+1}(U_{i+1}^{n+1} - U_i^{n+1}) - \right. \\ &\quad \left. - a_i^{n+1}(U_i^{n+1} - U_{i-1}^{n+1}) \right] + K_i^{n+1} \frac{U_{i+1}^{n+1} - U_{i-1}^{n+1}}{2h}, \\ K_i^{n+1} &\equiv \left[\dot{\rho}_{n+1}(1 - x_i) + \dot{L}_{n+1} x_i + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2a_i^{n+1}}{\rho_{n+1} + x_i(L_{n+1} - \rho_{n+1})} - w_i^{n+1} \right] \frac{1}{(L_{n+1} - \rho_{n+1})}. \end{aligned}$$

Как вычисляются неизвестные пока величины ρ_{n+1} , L_{n+1} и $\dot{\rho}_{n+1}$, \dot{L}_{n+1} укажем ниже. Здесь воспринимаем их формально как параметры. Итерации на каждом слое по времени будут связаны именно с уточнением производных $\dot{\rho}_{n+1}$, \dot{L}_{n+1} . Далее, умножим обе части уравнения на $(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 h^2$, обозначим $s_{n+1} = (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 h^2 / \tau$ и приведем подобные слагаемые:

$$\begin{aligned} b_i U_{i+1}^{n+1} - c_i U_i^{n+1} + d_i U_{i-1}^{n+1} &= -s_{n+1} U_i^n, \\ b_i &\equiv a_{i+1}^{n+1} + 0.5hK_i^{n+1}(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2, \\ c_i &\equiv a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1} + s_{n+1}, \quad d_i \equiv a_i^{n+1} - 0.5hK_i^{n+1}(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2. \end{aligned}$$

Система решается методом прогонки:

$$U_i^{n+1} = \alpha_{i+1}^{n+1} U_{i+1}^{n+1} + \beta_{i+1}^{n+1}, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad n \geq 1.$$

Условия устойчивости выполнены ($h \ll 1$):

$$|c_i| \geq |a_i| + |b_i| = a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1}, \quad s_{n+1} > 0.$$

Граничные условия имеют вид: $U_0^{n+1} = \bar{c} = \eta Q < Q$,

$$\begin{aligned} \frac{\Theta^{n+1} - \Theta^n}{\tau} &= \frac{1}{\tau g} [L_{n+1}^2 U_N^{n+1} - L_n^2 U_N^n] = \\ &= -L_n^2 \left[\frac{b(T_L^n)(U_N^n)^2}{g_n^2} + \frac{D(T_L^n)}{L_n - \rho_n} \cdot \frac{3U_N^n - 4U_{N-1}^n + U_{N-2}^n}{2h} \right]. \end{aligned}$$

Прогоночные коэффициенты для $i = 2, \dots, N-1$:

$$\begin{aligned} \alpha_{i+1}^{n+1} &= \frac{a_{i+1}^{n+1} + \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2}{s_{n+1} + a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1} - \left[a_i^{n+1} - \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 \right] \alpha_i^{n+1}}, \\ \beta_{i+1}^{n+1} &= \frac{s_{n+1} U_i^n + \left[a_i^{n+1} - \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 \right] \beta_i^{n+1}}{s_{n+1} + a_i^{n+1} + a_{i+1}^{n+1} - \left[a_i^{n+1} - \frac{h}{2} K_i^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 \right] \alpha_i^{n+1}}. \end{aligned}$$

Рассмотрим левую границу при $i = 1$. Подставляя в уравнение

$$\begin{aligned} s_{n+1}(U_1^{n+1} - U_1^n) &= \left[a_2^{n+1} + 0.5hK_1^{n+1}(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 \right] U_2^{n+1} - \\ &- (a_1^{n+1} + a_2^{n+1}) U_1^{n+1} + \left[a_1^{n+1} - 0.5hK_1^{n+1}(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 \right] U_0^{n+1} \end{aligned}$$

значение $U_0^{n+1} = \bar{c}$, получим

$$\alpha_2^{n+1} = \frac{a_2^{n+1} + \frac{h}{2} K_1^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2}{a_1^{n+1} + a_2^{n+1} + s_{n+1}},$$

$$\beta_2^{n+1} = \frac{s_{n+1} U_1^n + \bar{c} \left[a_1^{n+1} - \frac{h}{2} K_1^{n+1} (L_{n+1} - \rho_{n+1})^2 \right]}{a_1^{n+1} + a_2^{n+1} + s_{n+1}}.$$

По значениям α_2^{n+1} и β_2^{n+1} вычисляются α_i^{n+1} и β_i^{n+1} , $i = 3, \dots, N$. Для нахождения U_N^{n+1} используем граничное условие при $x = 1$.

Алгоритм численного решения. 1. Определяем начальные данные. Распределение концентрации $c(0, r) = A + B/r$ в переменных (t, x) :

$$\psi(x) \equiv u(0, x) = \frac{L_0 u_0 - \bar{u} \rho_0}{L_0 - \rho_0} + \frac{\bar{u} - u_0}{(L_0 - \rho_0)} \frac{L_0 \rho_0}{[\rho_0 + x(L_0 - \rho_0)]}, \quad \bar{u} = \bar{c}.$$

Параметр $u_0 = u(0, 1)$ находим из условия мягкого старта $\dot{\Theta}(0) = 0$:

$$b(T_0) q_0^2 = - \frac{D(T_0)}{(L_0 - \rho_0)} \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=1} = D(T_0) \frac{(\bar{u} - u_0)}{(L_0 - \rho_0)} \frac{\rho_0}{L_0}, \quad u_0 = c_0 = g q_0.$$

Температура $T(t, r) = A^\circ(t) + B^\circ(t)/r$ в переменных (t, x) :

$$T(t, x) = T_L(t) + \kappa \rho^2 \dot{\rho} (L - \rho)(1 - x) [L(\rho + x(L - \rho))]^{-1}, \quad T_L(t) = T_0 + vt.$$

Следовательно,

$$T(0, 0) = T_0 + \kappa \dot{\rho}_0 \rho_0 (L_0 - \rho_0) L_0^{-1} \equiv f(\dot{\rho}_0).$$

Из условия Стефана при $t = 0$ определяем начальную скорость движения границы $\dot{\rho}_0$, решая численно задачу о неподвижной точке $\dot{\rho} = F_0(\dot{\rho})$:

$$(Q - \gamma \bar{u}) \dot{\rho}_0 = -D(f(\dot{\rho}_0)) ([\bar{u} - u_0] L_0) ([L_0 - \rho_0] \rho_0)^{-1}.$$

2. Вычисляем $\rho_1 = \rho_0 + \tau \dot{\rho}_0$ и значение $L_1 \approx L(\tau)$ из соотношения $(1 - \gamma) [\rho_0^3 - \rho_1^3] = L_0^3 - L_1^3$. На отрезке $r \in [\rho_1, L_1]$ определяем распределение температуры $T(\tau, r)$, используя в выражении $B^\circ(\tau) = \kappa \dot{\rho}_1 \rho_1^2$ вместо неизвестного пока $\dot{\rho}_1$ начальное значение $\dot{\rho}_0$. В переменных (t, x) полагаем

$$T(\tau, x) \approx T_L(\tau) + \kappa \rho_1^2 \dot{\rho}_0 (L_1 - \rho_1)(1 - x) [L_1(\rho_1 + x(L_1 - \rho_1))]^{-1}.$$

3. Неявным методом на слое $t = \tau$ решаем диффузионную задачу. При этом в формуле, определяющей значения K_i^1 , величины $\dot{\rho}_1$, \dot{L}_1 заменяем

на известные пока только $\dot{\rho}_0$ и \dot{L}_0 из соотношения $(1 - \gamma)\rho_0^2\dot{\rho}_0 = L_0^2\dot{L}_0$. Порядок аппроксимации останется по-прежнему $O(\tau + h^2)$.

4. Зная на текущем этапе приближенное значение градиента концентрации $\tilde{c}_r \approx \partial_r c(\tau, \rho_1)$, подставляем в уравнение движения границы раздела фаз (условие Стефана) $[Q - \gamma\bar{c}]\dot{\rho}_1 \approx D(T(\tau, \rho_1))\tilde{c}_r$ выражение температуры $T(\tau, \rho_1)$ через переменную $\dot{\rho}_1$ в силу соотношений

$$A^\circ(\tau) + B^\circ(\tau)L^{-1}(\tau) = T_L(\tau), \quad B^\circ(\tau) = \kappa\dot{\rho}_1\rho_1^2.$$

В переменных (t, x) получаем уравнение для $\dot{\rho}_1$:

$$[Q - \gamma\bar{u}]\dot{\rho}_1 = \frac{D(f_1(\dot{\rho}_1))}{L_1 - \rho_1} \tilde{u}_x, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} \approx \tilde{u}_x = \frac{-3U_0^1 + 4U_1^1 - U_2^1}{2h},$$

$$f_1(\dot{\rho}_1) \equiv T_L(\tau) + \kappa\rho_1\dot{\rho}_1(L_1 - \rho_1)L_1^{-1}.$$

Задачу о неподвижной точке $\dot{\rho}_1 = F_1(\dot{\rho}_1)$ решаем простыми итерациями, $\dot{\rho}_0$ — начальное значение ($\tau \ll 1$).

5. Возвращаемся к пункту 2, где мы вынуждены были в выражении $T(\tau, x)$ использовать вместо $\dot{\rho}_1$ значение $\dot{\rho}_0$. Теперь уже в представление $B^\circ(\tau) = \kappa\dot{\rho}_1\rho_1^2$ подставляем текущее приближение $\dot{\rho}_1$ и переходим к пункту 3. В формуле для K_i^1 используем $\dot{\rho}_1$ и соответствующее $\dot{L}_1 = (1 - \gamma)\rho_1^2\dot{\rho}_1L_1^{-2}$. Таких итераций целесообразно сделать несколько.

6. Переходим на следующий временной слой $t = 2\tau$ и действуем аналогично пунктам 2–5: $\rho_2 = \rho_1 + \tau\dot{\rho}_1$ и т. д. до $\rho(t_*) \approx 0$ ($\rho < L/10$).

7. Реализуем этап остаточной дегазации металла с раствором H .

Саморегулирование распада гидрида. Примем модель

$$I_h = k(T_\rho)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}], \quad k(T_\rho) = k_0 \exp\{-E_k/[RT_\rho]\}.$$

Здесь I_h — плотность потока атомов H , вызванного распадом гидрида. Граничное условие (вместо локального равновесия $c(t, \rho) = \bar{c}$):

$$k(T_\rho)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}] = -D(T_\rho)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{\rho(t)}, \quad T_\rho \equiv T(t, \rho(t)).$$

Укажем изменения в алгоритме. Из условия мягкого старта на поверхности $\dot{\Theta}(0) = 0$ с учетом пренебрежимо малоц ресорбцией $\mu sp \approx 0$,

$$c(0, \rho_0) = c_h < \bar{c}, \quad c(0, L_0) = c_0 < c_h, \quad c(0, r) = \varphi(r) = A + B/r,$$

получаем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} b(T_0)q_0^2 &= -D(T_0)\varphi'(L_0) = D(T_0) \frac{c_h - c_0}{L_0 - \rho_0} \cdot \frac{\rho_0}{L_0}, \\ gq_0 &= c_0, \quad (Q - \gamma c_h)\dot{\rho}_0 = -k(T[0, \rho_0])Q[1 - c_h/\bar{c}], \\ k(T[0, \rho_0])Q[1 - c_h/\bar{c}] &= D(T[0, \rho_0])G(c_h, c_0)\rho_0^{-2}, \\ G(c_h, c_0) &\equiv L_0\rho_0(c_h - c_0)(L_0 - \rho_0)^{-1}. \end{aligned}$$

С учетом выражения $T(0, \rho_0) = T_0 + \kappa\rho_0\dot{\rho}_0(L_0 - \rho_0)/L_0$ получили систему трех уравнений относительно искомых значений переменных $\dot{\rho}_0$, c_h , c_0 . После подстановки температуры $T(0, \rho_0)$ во второе уравнение имеем выражение $c_h = c_h(\dot{\rho}_0)$ и затем в силу третьего уравнения $c_0 = c_0(\dot{\rho}_0)$. Первое уравнение становится скалярным по $\dot{\rho}_0$ и решается численно.

В пункте 3 алгоритма при решении диффузионной краевой задачи изменяются только первые прогоночные коэффициенты:

$$m \equiv \frac{k(T[t_{n+1}, 0])Q(L_{n+1} - \rho_{n+1})2h}{D(T[t_{n+1}, 0])}, \quad M_1^{n+1} \equiv \frac{h}{2}K_1^{n+1}(L_{n+1} - \rho_{n+1})^2,$$

$$\alpha_2^{n+1} = \frac{a_2^{n+1} + M_1^{n+1} - \bar{u}(3\bar{u} + m)^{-1}(a_1^{n+1} - M_1^{n+1})}{a_1^{n+1} + a_2^{n+1} + s_{n+1} - 4\bar{u}(3\bar{u} + m)^{-1}(a_1^{n+1} - M_1^{n+1})},$$

$$\beta_2^{n+1} = \frac{s_{n+1}U_1^n + m\bar{u}(3\bar{u} + m)^{-1}(a_1^{n+1} - M_1^{n+1})}{a_1^{n+1} + a_2^{n+1} + s_{n+1} - 4\bar{u}(3\bar{u} + m)^{-1}(a_1^{n+1} - M_1^{n+1})}.$$

Вместо условия мягкого старта на поверхности можно задавать начальную скорость движения границы раздела фаз. Тогда можно подсчитать температуру $T(0, \rho_0) = T_0 + \kappa\rho_0\dot{\rho}_0(L_0 - \rho_0)/L_0$. Далее определяем начальную концентрацию $c(0, \rho_0) = c_h$ из соотношения

$$(Q - \gamma c_h)\dot{\rho}_0 = -k(T[0, \rho_0])Q[1 - c_h/\bar{c}].$$

Затем находим величину $c(0, L_0) = c_0 = gq_0$ из граничного условия

$$k(T[0, \rho_0])Q[1 - c_h/\bar{c}] = D(T[0, \rho_0])B(c_h, c_0)\rho_0^{-2}.$$

В силу линейности получаются явные формулы.

В модели с поверхностной десорбцией допустимо и равномерное начальное распределение концентрации $\varphi(r) = \eta_1 Q$, $\eta_1 < \eta$.

Вычислительные эксперименты. Ориентируемся на мощную вакуумную систему, пренебрегая ресорбцией ($\mu_{sp} \approx 0$). На рисунках, иллюстрирующих влияние вариаций кинетических параметров, изображены графики плотности десорбции $J = b(T(t))q^2(t)$ при линейном нагреве. Значения параметров соответствуют убыванию максимума. Остальные параметры, общие для всех графиков, берутся из таблицы 3.1. Кругом отмечается момент окончания распада гидрида. Распределение частиц по радиусам нормальное: средний радиус $\bar{L}_0 = 5 \times 10^{-3}$ см, $\sigma = 10^{-3}$ см. При численном моделировании использовался дискретный набор из 10 радиусов.

На рис. 3.9 приведены графики зависимости плотности потока термодесорбции водорода J от текущей температуры $T = T_L(t)$ ($T_L(t) \leftrightarrow t$) для моделей с равновесием на границе раздела фаз $\bar{c} = \eta Q$ (верхний график) и плотностью потока распада гидрида $I_h = k(T_\rho)Q[1 - c(t, \rho)/\bar{c}]$ (нижний график). Рис. 3.10 отражает влияние параметра $E_k = 5; 10; 15$. Рис. 3.11 отражает зависимость графика плотности термодесорбции от коэффициента объемного сжатия ($\gamma = 0.7; 0.8; 0.95$). На рис. 3.12 приведены графики ТДС-спектра $J(T)$ (изменения по убыванию максимума): $L_0 = L_{\min} = 2 \times 10^{-3}$; $L_0 = 5 \times 10^{-3}$; с распределением частиц порошка по радиусам ($E(L) = 5 \times 10^{-3}$, $\sigma(L) = 1 \times 10^{-3}$); $L_0 = L_{\max} = 8 \times 10^{-3}$. Рис. 3.13 отражает влияние предэкспоненты b_0 коэффициента десорбции. Вариации значений: $b_0 = 7 \times 10^{-9}$; 7×10^{-8} ; 7×10^{-7} . При возрастании предэкспоненты b_0 график смещается влево, становясь ниже и шире. Отличие от модели с объемной десорбцией — в накопительном эффекте поверхности. Этот эффект проявляет себя и на рис. 3.14: некоторый перегиб имеет место на втором фронте. Вариации: $E_b = 130; 120; 110$. Аналогична ситуация на рис. 3.15, 3.16. При больших E_D ($D(T)$ меньше, но быстрее растет) график ниже, но «задержавшийся» водород формирует перегиб на втором фронте (площади подграфиков равны). Влияние предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии D_0 аналогично, но менее выражено. На рис. 3.17 (влияние коэффициента быстрого растворения g) площади подграфиков существенно различны, что связано с различным начальным содержанием атомов водорода поверхности. Поскольку имеет место соотношение $q(t) = c(t, L(t))/g$, то g является ограничителем: чем больше g , тем меньше концентрация $q(t)$ и плотность потока. Рис. 3.18 иллюстрирует влияние скорости нагрева поверхности. Изменения скорости: $\dot{T}_L = 0.3; 0.2; 0.1$. Рис. 3.19 отражает влияние параметра $k_0 = 5 \times 10^{-4}$; 5×10^{-5} ; 5×10^{-6} . Чем меньше плотность распада гидрида, тем ниже и сдвинут вправо график плотности десорбции (требуется больше времени для процесса дегидрирования). На рис. 3.20 приведено влияние начальной скорости $\dot{\rho}_0$ движения границы раздела фаз на график выходного потока термодесорбции.

Заключение. В главе представлены модели пика ТДС-спектра в зависимости от набора лимитирующих факторов. Многообразие гидридов столь велико, что об универсальной модели речь не идет. Сферическая аппроксимация со слоем α -фазы, сжимающимся β -ядром и распределением частиц по радиусу является модельным усреднением огромного числа частиц «неправильной» формы и относительно больших размеров, соприкасающихся точечно. Внешние условия достаточно мягкие, чтобы использовать локально квазистационарные соотношения. Изложение построено так, что при необходимости нетрудно изменить конкретные блоки моделей в зависимости от условий эксперимента. Модель (возможно, статистическая) начального формирования зародышей новой фазы и их слияния представляет самостоятельный интерес. Нас интересует общий поток термодесорбции и окрестность ТДС-пика в масштабе порядка его максимума. В пользу разработанного подхода говорит следующее. Реакция модельных графиков на вариации параметров качественно соответствует физико-химическим представлениям. При определенных соотношениях коэффициентов появляются характерные изгибы на восходящем и спадающем фронтах потока, наблюдаемые экспериментально. Если обратиться к конкретному эксперименту [147], то отчетливо видно, что низкотемпературный пик ($ErH_3 \rightarrow ErH_2$) сдвигается целиком вправо с повышением скорости нагрева, а для высокотемпературного пика ($ErH_2 \rightarrow Er$) характерно слияние восходящих фронтов. Это существенное различие отражается моделями с быстрой и медленной диффузией. Результат моделирования является мотивированным аргументов в пользу того, что низкотемпературный пик контролируется поверхностными процессами, а высокотемпературный — объемными. Подобные аргументы позволяют сужать направление поиска воздействия на эксплуатационные характеристики материала (искать покрытие или сплав). Дело не только в качественных результатах: численное моделирование задач водородного материаловедения позволяет количественно просканировать широкий диапазон параметров и условий, включая экстремальные.

Возникает соблазн обращения моделей на гидрирование: сквозь внешний слой β -фазы диффундирует водород в направлении сжимающегося α -ядра. Технически это на уровне переобозначений. Но следует иметь в виду, что гидрирование обычно проводится под большим давлением (и очень трудно прогидрировать полностью частицы металла). Классическая кинетическая теория газов для описания потока адсорбции уже не столь привлекательна. Происходит активное тепловыделение, инициирующее обратную реакцию разложения гидрида. Ситуация настолько неравновесна, что РТС-диаграммы мало чем могут помочь. Здесь более адекватна совместная система уравнений массопереноса и теплопередачи в пористой среде.

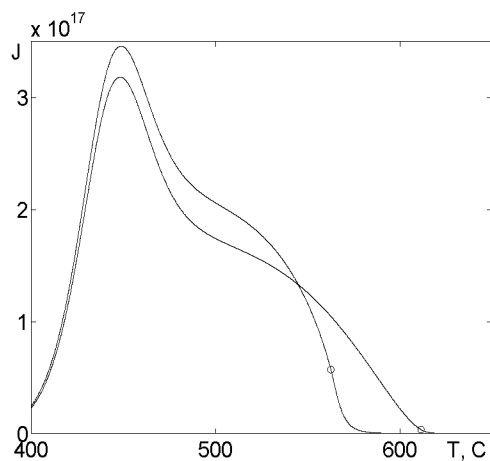
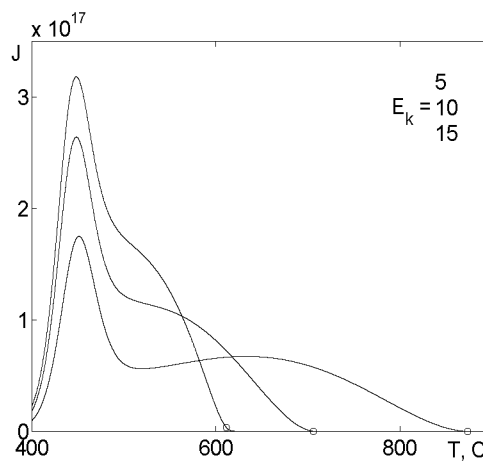
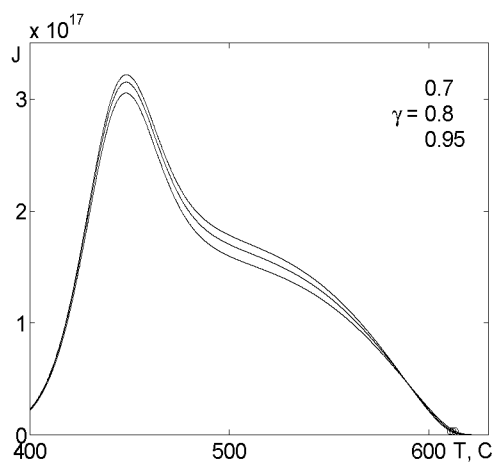
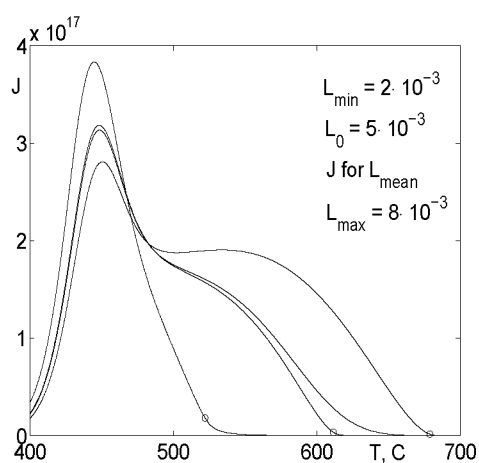
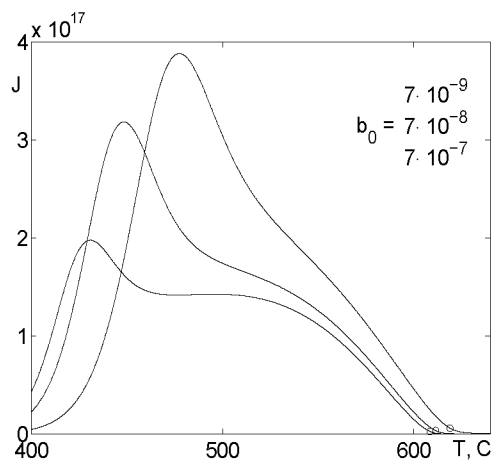
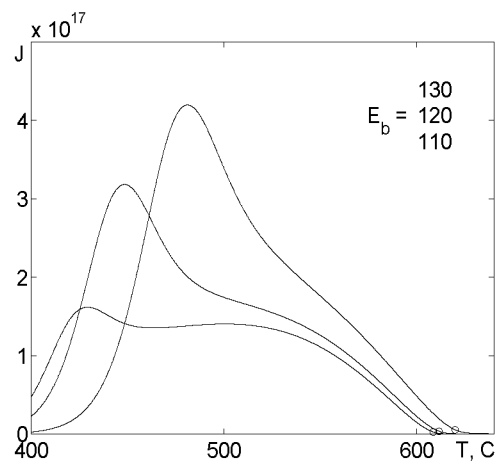
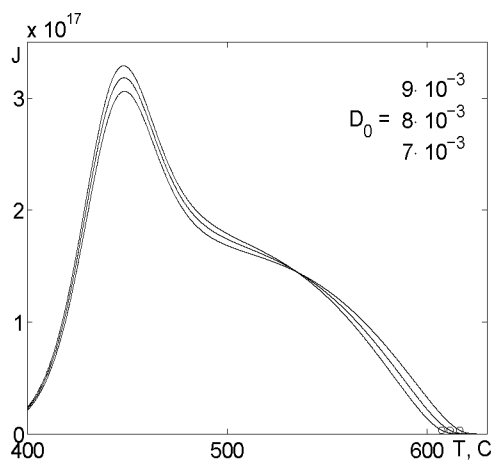
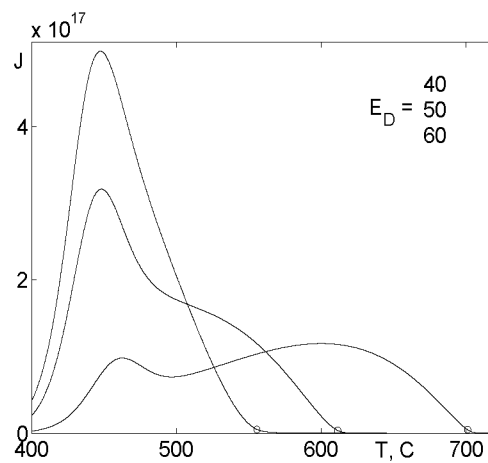
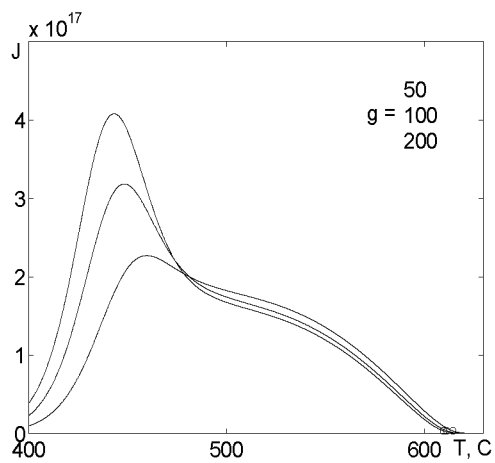
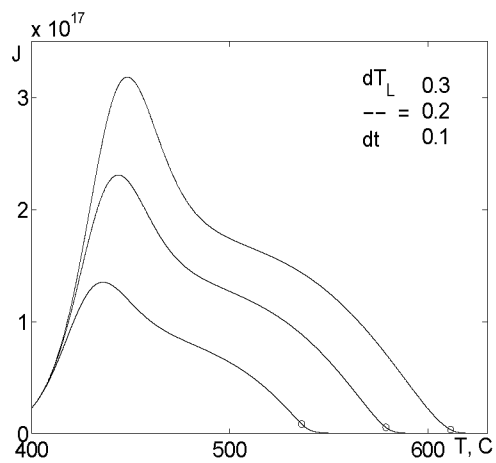
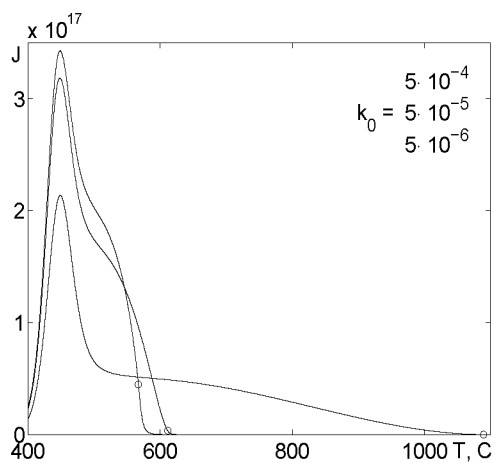
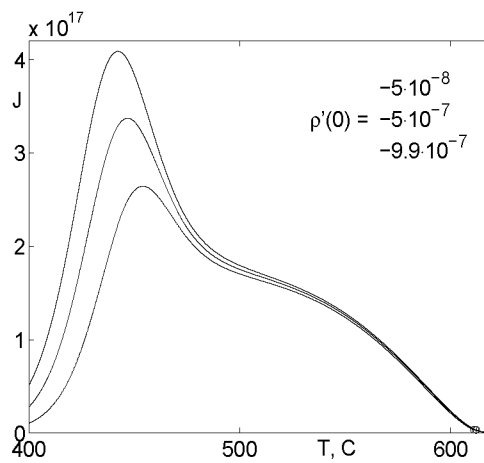


Рис. 3.9. Локальное равновесие.

Рис. 3.10. Влияние параметра E_k .Рис. 3.11. Влияние сжатия (γ).Рис. 3.12. Распределение по L_0 .

Рис. 3.13. Влияние параметра b_0 .Рис. 3.14. Влияние параметра E_b .Рис. 3.15. Влияние параметра D_0 .Рис. 3.16. Влияние параметра E_D .

Рис. 3.17. Влияние параметра g .Рис. 3.18. Влияние скорости \dot{T} .Рис. 3.19. Влияние параметра k_0 .Рис. 3.20. Влияние скорости $\dot{\rho}(0)$.

Глава V

Параметрическая идентификация моделей водородопроницаемости

Обратимся к алгоритмам оценки параметров моделей водородопроницаемости. Будем ориентироваться на методы термодесорбционной спектроскопии (ТДС), проницаемости (МП) и концентрационных импульсов (МКИ). Задача состоит в определении коэффициентов $D(T)$, $a_i(T)$, $g(T)$, $b(T)$, $s(T)$ (значений D_0 , E_D , \dots , s_0 , E_s) по измерениям давления $p(t)$ ($p_\ell(t)$). «Точная» постановка задачи нуждается в уточнении. Экспериментальные и вычислительные погрешности неизбежны. Относительная дороговизна эксперимента ограничивает применение статистических методов оценки параметров. Возможности создания «табличных данных» тоже ограничены, поскольку водородопроницаемость существенно зависит от технологических особенностей производства конкретной партии материала, от механических и физико-химических способов обработки поверхности, наличия микропримесей. На начальном этапе разработки конструкционных материалов часто достаточно лишь оценить порядки величин. Таким образом, на практике ставится задача диагностики: для образца материала по измерениям $p(t)$ ($p_\ell(t)$) необходимо уточнить параметры переноса водорода, грубые границы порядков которых известны: $D_0 \in [D^-, D^+]$, \dots , $E_s \in [E_s^-, E_s^+]$. Имеются теоретические оценки, например, предэкспонент диффузии и десорбции, выраженные в терминах частоты колебаний атома и параметра решетки (формулы приведены в [68]). Но, как предупреждают авторы [20, с. 364], подобные значения могут оказаться «слишком идеальными». В контексте обратных задач идентификации будем воспринимать коэффициенты моделей как интегральные, эффективные параметры переноса.

В многопараметрических задачах с зашумленными измерениями естественно ориентироваться на метод наименьших квадратов (МНК). Возникает проблема поиска и выбора уравнений, явно связывающих в сравнительно простой форме оцениваемые величины с измерениями. Методам решения обратных задач математической физики посвящена обширная литература. В частности, подробно разработаны градиентные алгоритмы минимизации невязки (библиография имеется в [4]). Ниже для рассматриваемых моделей водородопроницаемости представлены алгоритмы идентификации, учитывающие специфику экспериментальных методов.

1. ТДС-идентификация Н-проницаемости

1.1. Модель дегазации и сопряженное уравнение

Рассмотрим два варианта. Модель с *поверхностной десорбцией* (ПД):

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1(t)c + a_2(t)z, \quad (t, x) \in Q_* = (0, t_*) \times (0, \ell), \\ \frac{\partial z}{\partial t} &= a_1(t)c - a_2(t)z, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad z(0, x) = \bar{z}, \quad a_1(0)\bar{c} = a_2(0)\bar{z}, \\ c(t, x) &= c(t, \ell - x), \quad c_0(t) = c_\ell(t) = g(t)q(t), \quad t \in [0, t_*], \\ \frac{dq}{dt} &= \mu s(t)p(t) - J(t) + D(t) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad J(t) = b(t)q^2(t).\end{aligned}$$

Для упрощения обозначений в зависимости от контекста записываем, например, $D(T)$ или $D(t)$, подразумевая $T = T(t)$. Для определенности считаем зависимость от температуры аррениусовской, включая формально коэффициент быстрого растворения g (но без ограничения знака «энергии активации» $E_g = E_{k-} - E_{k+}$). При необходимости можно учесть слабую зависимость $\mu(T) \propto 1/\sqrt{T}$, «включая» ее в $s(T)$. Измеряемое давление $p(t)$ (точнее превышение давления над некоторым «нулевым» уровнем) связано с плотностью десорбционного потока $J(t)$ интегральным уравнением первого рода или в дифференциальной форме $J(t) = [\dot{p}(t) + p(t)/\theta_0]/\theta_1$, $\theta_i = \text{const}$. Полагаем, что вспомогательная задача $p \mapsto J$ решена предварительно и входными данными являются функции времени $p(t)$, $J(t)$.

Отличие модели с *объемной десорбцией* (ОД) в граничном условии:

$$\mu s(t)p(t) - J(t) = -D(t)c_x(t, 0), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t).$$

Таким образом, в выкладках для ПД-задачи следует формально полагать $g = 1$, $\dot{q} = 0$ и заменять концентрацию $q(t)$ на $c_0(t)$. Коэффициенты десорбции (эффективной рекомбинации) в обоих случаях обозначаем буквой b .

До начала ТДС-эксперимента пластину насыщают водородом при постоянной температуре \bar{T} и постоянном достаточно высоком давлении \bar{p} . После окончания переходных процессов получаем соотношения

$$\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2, \quad g \bar{q} = \bar{c}, \quad a_1 \bar{c} = a_2 \bar{z} \quad (T = \bar{T}),$$

где \bar{c} , \bar{z} — установившиеся концентрации диффундирующего (атомарного) и захваченного ловушками водорода. Константы \bar{c} , \bar{z} априори неизвестны. После быстрого охлаждения образца (отключения тока нагрева) и откачки газа из камеры происходит повторный нагрев пластины по монотонному

(обычно линейному) закону $T(t) \in [T^-, T^+]$. Время окончания эксперимента t_* определяется практически полной дегазацией: $J(t) \approx 0, t \geq t_*$.

Одним из эффективных подходов к решению обратных задач математической физики является метод сопряженных уравнений [57]. Адаптируем общую схему метода к рассматриваемому классу задач параметрической идентификации. Пусть заданы уравнение $c_t = \mathcal{A}c$ в области $Q_* = (0, t_*) \times (0, \ell)$ и краевые условия, где \mathcal{A} — интегро-дифференциальный оператор. Считаем \mathcal{A} линейным, а граничные условия в общем случае нелинейны. Используя интегрирование по частям, для произвольной достаточно гладкой функции $\psi(t, x)$ получим

$$0 = \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) [c_t - \mathcal{A}c] dx dt = \int_0^{t_*} \int_0^\ell c(t, x) [\psi_t - \mathcal{A}^* \psi] dx dt + f.$$

Слагаемое f содержит величины, связанные с краевыми условиями. Если фиксировать решение $\psi(t, x)$ сопряженного уравнения $\psi_t = \mathcal{A}^* \psi$, то получим соотношение $f = 0$, содержащее искомые параметры и экспериментальные данные. Для сопряженного уравнения не фиксируются краевые условия. Выбирая различные «простые» решения $\psi = \psi_i(t, x)$ из бесконечного их числа, получаем систему уравнений $f_i = 0$ для оценивания D, \dots, s .

Уравнения для оценки параметров. Вначале приведем выкладки для общего случая. Когда дефектами можно пренебречь ($a_i = 0$) и ставится задача оценки основных параметров $\{D, b, g, s\}$, выражения упрощаются и можно перейти к разделу 1.2. Проинтегрируем явно линейное уравнение для $z(t, x)$ и подставим полученное выражение в уравнение диффузии. Используя интегрирование по частям, для гладкой функции $\psi(t, x)$ получим

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) \left[\frac{\partial c}{\partial t} - D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a_1(t) c(t, x) - \dots \right] dx dt = \dots = \\ &= -\bar{z} \int_0^{t_*} \left[\int_0^\ell \psi(t, x) dx \right] a_2(t) \exp \left\{ - \int_0^t a_2 ds \right\} dt - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + \\ &+ \int_0^{t_*} [\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)] D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} dt + \int_0^{t_*} c_0(t) D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0^\ell dt - \\ &- \int_0^{t_*} \int_0^\ell c(t, x) \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + D(t) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - a_1(t) \psi(t, x) + \right. \\ &\left. + a_1(t) \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2(s) ds \right\} \psi(\tau, x) d\tau \right] dx dt. \end{aligned} \quad (1.1)$$

С целью исключения последнего слагаемого (двойного интеграла) подчи-

ним функцию $\psi(t, x)$ сопряженному линейному однородному уравнению

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi - a_1 \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2 ds \right\} \psi(\tau, x) d\tau. \quad (1.2)$$

Подставим в соотношение (1.1) с учетом уравнения (1.2) выражение концентрации $c_0(t)$ через плотность десорбции $J = b[c_0/g]^2$ и выражение плотности диффузионного потока $Dc_x(t, 0)$ из граничного условия:

$$\begin{aligned} & -\bar{z} \int_0^{t_*} \langle \dots \rangle dt - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + \int_0^{t_*} g \sqrt{b^{-1}} J D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0^\ell dt + \\ & + \int_0^{t_*} \{ \dot{q} - \mu sp + bq^2 \} [\psi(t, \ell) + \psi(t, 0)] dt = 0 \Rightarrow -\bar{z} \dots \\ & - \bar{c} \dots + \int_0^{t_*} \dots dt + \int_0^{t_*} \{ J - \mu sp \} [\psi(t, \ell) + \psi(t, 0)] dt + \\ & + q(t) [\psi(t, \ell) + \psi(t, 0)] \Big|_0^{t_*} - \int_0^{t_*} q(t) [\dot{\psi}(t, \ell) + \dot{\psi}(t, 0)] dt = 0. \end{aligned}$$

Поверхностная концентрация $q(t)$ исключается в силу

$$bq^2 = J, \quad g(T_0)q(0) = \bar{c}, \quad T_0 \equiv T(0), \quad q(t_*) = 0.$$

Кроме того, следует подставить \bar{c} , \bar{z} с учетом начального насыщения:

$$b\bar{c}^2 g^{-2} = \mu s \bar{p} \mapsto \bar{c}, \quad a_2 \bar{z} = a_1 \bar{c} \mapsto \bar{z} \quad (T = \bar{T}).$$

Несмотря на внешнюю громоздкость, имеем существенное преимущество перед исходной совокупностью дифференциальных связей. После выбора «пробных» функций $\psi(t, x)$ и подстановки выражений

$$D(t) = D_0 u^{E_D}, \dots, \quad s(t) = s_0 u^{E_s}, \quad u(t) \equiv \exp \{ -1/[RT(t)] \},$$

получаем уравнения вида $f(D_0, E_D, \dots, s_0, E_s) = 0$. Давление $p(t)$ и плотность десорбции $J(t)$, определяемые по результатам измерений, входят под знаком интеграла, что важно с вычислительной точки зрения. Варьируя условия насыщения \bar{p} , \bar{T} , «управление» $u(t)$ (т.е. температуру $T(t)$ на отрезке времени $[0, t_*]$) и выбирая различные решения $\psi(t, x)$ линейного сопряженного уравнения (1.2) без краевых условий, получаем необходимое количество уравнений для оценивания параметров D_0, \dots, E_s .

Выбор сопряженных функций. 1. Положим $\psi(t, x) = \beta(t)x$.

Подставляя в сопряженное уравнение (1.2), получим

$$\dot{\beta}(t) = a_1(t)\beta(t) - a_1(t) \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2(s) ds \right\} \beta(\tau) d\tau.$$

Обозначая $\gamma(t) = -\int_t^{t_*} \langle \dots \rangle d\tau$, перейдем к линейной системе

$$\dot{\beta}(t) = a_1(t)[\beta(t) + \gamma(t)], \quad \dot{\gamma}(t) = a_2(t)[\beta(t) + \gamma(t)], \quad \gamma(t_*) = 0.$$

Отсюда определяем функцию $\beta(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\beta + \gamma) &= [a_1 + a_2](\beta + \gamma), \quad \dot{\beta} = a_1[\beta + \gamma], \\ \beta(t) + \gamma(t) &= \beta(t_*) \exp \left\{ -\int_t^{t_*} (a_1 + a_2) ds \right\}, \\ \beta(t) &= \beta(t_*) \left[1 - \int_t^{t_*} a_1(\tau) \exp \left\{ -\int_\tau^{t_*} [a_1(s) + a_2(s)] ds \right\} d\tau \right]. \end{aligned}$$

С учетом однородности по $\psi(t, x)$ примем нормировку $\beta(t_*) = 1$. Далее нетрудно конкретизировать уравнение $f(D_0, \dots, E_s) = 0$ (запись $f(x)|_a^b$ означает разность $f(b) - f(a)$). Фактически в уравнении отсутствуют диффузионные параметры D_0, E_D при таком выборе функции ψ . Коэффициент диффузии $D(T)$ может быть известен по результатам независимых экспериментов, когда условия таковы, что диффузия фактически является единственным лимитирующим фактором.

При $T(t) = T_e = \text{const}$ (если после вакуумирования осуществить скачкообразный повторный нагрев до температуры экстракции T_e) соотношения упрощаются. Например, для $T_e = \bar{T}$ получаем выражения

$$\begin{aligned} \beta(t) &= [a_1 + a_2]^{-1} [a_2 + a_1 \exp \{ (a_1 + a_2)(t - t_*) \}], \quad a_i = a_i(\bar{T}), \\ f &\equiv \sqrt{\mu s p} g b^{-1/2} \left\{ [\ell g + 2][2g]^{-1} \beta(0) + \ell a_1 [2(a_1 + a_2)]^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times [1 - \exp \{ -(a_1 + a_2)t_* \}] \right\} + \int_0^{t_*} \left\{ (\mu s p - J)\beta + \sqrt{b^{-1}J} \dot{\beta} \right\} dt = 0. \end{aligned}$$

Скачкообразный нагрев чреват возникновением существенного градиента температуры в образце и необходимостью коррекции диффузионного уравнения. Целесообразно модифицировать эксперимент: после насыщения образца водородом следует, не изменяя температуру \bar{T} , сбросить давление с помощью дополнительной вакуумируемой емкости. При необходимости температуры насыщения и дегазации могут быть различными, изменения в выкладках не принципиальны. Нестационарный эксперимент с медленным нагревом $T_0 \rightarrow T_e$ более информативен, но требует более сложного математического обеспечения.

2. Рассмотрим вариант $\psi(t, x) = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\beta(t) \cos \sigma x$):

$$\dot{\beta}(t) = [D(t)\sigma^2 + a_1(t)]\beta(t) - a_1(t) \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2(s) ds \right\} \beta(\tau) d\tau.$$

Определив $\gamma(t) = -\int_t^{t_*} \langle \dots \rangle d\tau$, преобразуем уравнение в систему

$$\dot{\beta} = [D\sigma^2 + a_1]\beta + a_1\gamma, \quad \dot{\gamma} = a_2[\beta + \gamma], \quad \gamma(t_*) = 0.$$

Если дегазацию проводить при постоянной температуре $T(t) = \bar{T}$, то можно выписать явные аналитические выражения. Характеристический полином системы при $D = D(\bar{T})$, $a_i = a_i(\bar{T})$ равен $\lambda^2 - (a_1 + a_2 + D\sigma^2)\lambda + D\sigma^2 a_2$. Дискриминант $(a_1 + a_2 + D\sigma^2)^2 - 4D\sigma^2 a_2 = 4a_1 a_2 + (a_1 - a_2 + D\sigma^2)^2$ положителен, имеется два различных положительных корня:

$$2\lambda_{1,2} = a_1 + a_2 + D\sigma^2 \mp [4a_1 a_2 + (a_1 - a_2 + D\sigma^2)^2]^{1/2}.$$

Следовательно, с точностью до постоянного множителя

$$\beta(t) = (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1} [(a_2 - \lambda_1) \exp\{\lambda_1(t - t_*)\} - (a_2 - \lambda_2) \exp\{\lambda_2(t - t_*)\}].$$

Параметр σ можно брать равным $m\pi/(2\ell)$ или $\sigma = \sigma(D_0, \dots, E_s)$.

3. Аналогично рассматривается $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$ и вариант $T(t) = \bar{T}$. Функция $\beta(t)$ определяется теми же формулами с заменой D на $-D$.

Итак, способами 1–3 можно получить любое количество уравнений $f = 0$, варьируя σ . Это количество можно «удвоить», рассматривая отрезок $[0, \ell_0]$, $\ell_0 = \ell/2$, и граничное условие $c_x(t, \ell_0) = 0$ в силу симметрии концентрации в пластине. Типовые выкладки не приводим. Отметим лишь, что появится произведение $\psi_x(t, \ell_0)c(t, \ell_0)$, в котором о концентрации $c(t, \ell_0)$ информации нет. Это влечет дополнительное ограничение $\psi_x(t, \ell_0) = 0$.

Замечание 1. Интеграл от функции $\psi(t_*, x)c(t_*, x)$ полагался равным нулю в силу $c(t, x) \rightarrow 0$ с ростом времени t . Тем самым неявно речь шла только о тех решениях сопряженного уравнения, которые, если и растут с увеличением времени, то относительно медленно. Иначе следует аппроксимировать распределение $c(t_*, x)$, например, частичной суммой ряда (см. раздел 1.2).

1.2. Идентификация без учета дефектов

Будем считать обратимый захват и десорбцию второстепенными факторами ($a_i \approx 0$, $\mu sr \approx 0$). Параметры a_i можно оценить после того, как найдено удовлетворительное согласие с экспериментом выбором D , g , b , s .

Замечание 2. В ОД-модели граничное условие $Dc_x(t, 0) = bc_0^2(t)$ в пределе ($t \rightarrow +0$) формально противоречит равномерному начальному распределению $c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c}$, $x \in [0, \ell]$. На самом деле в процессе вакуумирования перед ТДС-дегазацией функция $\varphi(x)$ успевает немного «прогнуться» на краях под действием уже активированной десорбции. В алгоритмах идентификации $\varphi(x)$ будет использоваться только интегрально (в соответствии с обобщенным решением), так что искажением можно пренебречь.

Объемная десорбция. Граничные условия $Dc_x|_{0,\ell} = \pm bc_{0,\ell}^2$ нелинейны. Но по постановке обратной задачи функция $J = bc_{0,\ell}^2$ известна как функция времени. Поэтому формально (без учета погрешностей эксперимента и обработки измерений) можем рассмотреть линейную краевую задачу II рода, заменив $bc_{0,\ell}^2$ на плотность десорбции $J(t)$. Сделаем замену времени $t' = \int_0^t D(s)ds$ и после преобразований оставим прежнее обозначение t :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial x}\bigg|_{x=0} = \tilde{J}(t), \quad \frac{\partial c}{\partial x}\bigg|_{x=\ell} = -\tilde{J}(t),$$

$$\tilde{J}(t) = D^{-1}(t)J(t), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t) = b(t)c_\ell^2(t).$$

Можно было бы сразу перейти к безразмерному (характеристическому) показателю времени диффузии t'/ℓ^2 и нормировкам x/ℓ , c/\bar{c} , но в дальнейших промежуточных выкладках это не является принципиальным.

По постановке ТДС-эксперимента в режиме «быстрое охлаждение — медленный нагрев» имеем $J(0) \approx 0$ или по крайней мере $J(0) \ll J_{\max}$.

Решение краевой задачи представимо в форме [56, гл. 2]

$$c(t, x) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) \{G(x, t; 0, \tau) + G(x, t; \ell, \tau)\} d\tau,$$

$$G(x, t; y, \tau) = \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}(\tau - t)\right\} \cos \frac{n\pi x}{\ell} \cos \frac{n\pi y}{\ell},$$

G — функция Грина [4, стр. 28]. Явное представление концентрации $c_0(t)$:

$$c_0(t) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) K(t - \tau) d\tau, \quad K(s) = \frac{2}{\ell} \left[1 + 2 \sum_{n=2m}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}s\right\} \right].$$

В исходном времени аргумент $t - \tau$ заменится интегралом $\int_\tau^t D(s)ds$, а вместо $\tilde{J}(\tau)$ будет $J(\tau)$. Выражение $c_0(t)$ следует подставить в равенство $J(t) = b(t)c_0^2(t)$ (лучше в $\sqrt{J} = c_0\sqrt{b}$). Функция $J(t)$ известна, поэтому получаем семейство уравнений для оценки параметров:

$$\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0, \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Та же зависимость с учетом $c_x(t, \ell_0) = 0$ получается для отрезка $[0, \ell_0]$ ($\ell_0 = \ell/2$ — центр симметрии). Имеется в виду «эквивалентная» задача

$$c_t = Dc_{xx}, \quad x \in (0, \ell_0), \quad \varphi(x) = \bar{c}, \quad Dc_x(t, 0) = bc_0^2, \quad c_x(t, \ell_0) = 0.$$

Формально можно считать, что обратная задача параметрической идентификации существенно упрощена: осталось подобрать константы в явной

формуле. Но коэффициент диффузии D входит в выражение под символами интеграла и ряда, что делает этот этап нетривиальным. Если иметь в виду итерационную процедуру оценивания, то, ограничиваясь частичной суммой ряда, можно вычислять интегралы типа свертки

$$J_n(t) = \int_0^t J(\tau) \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds \right\} d\tau = O(n^{-2})$$

($n = 2m$, $m \in \mathbb{N}$) как решения линейных начальных задач

$$\dot{J}_n(t) = -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} D(t) J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0.$$

При численной реализации уравнения следует нормировать на J_{\max} .

Замечание 3. Образно говоря, ряд для функции $K(s)$ ($0 < s \ll 1$) сходится плохо, спасает (почленное) интегрирование. Чтобы при аппроксимации не оперировать частичной суммой с большим числом слагаемых, для малых s целесообразно использовать другое представление ряда [48, с. 179]:

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \{ -n^2 \pi^2 \theta \} = \frac{1}{\sqrt{\pi \theta}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2}{\theta} \right\}, \quad \theta = \frac{4}{\ell^2} \int_\tau^t D(\xi) d\xi. \quad (1.3)$$

Здесь возникает задача «склейки» двух частичных сумм с небольшим числом слагаемых на рассматриваемом отрезке времени ТДС-пика.

Если равновесная концентрация \bar{c} известна, а поток регистрируется в относительных единицах ($J(t)/J_{\max}$), то уровень плотности термодесорбции J_{\max} находится после опыта из материального баланса:

$$\bar{c} \ell = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \Rightarrow 2 \int_0^{t_*} J(\tau) J_{\max}^{-1} d\tau = \bar{c} \ell J_{\max}^{-1}.$$

Определение коэффициента десорбции. Рассмотренное выше тождество $\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) \equiv 0$ позволяет составлять любое количество уравнений $f(D_0, E_D, b_0, E_b) = 0$. Оценка значений D_0, E_D, b_0, E_b по одной экспериментальной кривой возможна, но требует решения системы уравнений численными методами. Поставим в некотором смысле противоположную цель: ценою дополнительной экспериментальной информации свести вычисления к минимуму. Это повысит и точность оценивания.

Будем исходить из того, что техника определения равновесных концентраций в диапазоне $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \propto \sqrt{\bar{p}}$ (закон Сивертса) отработана. Коэффициент диффузии при фиксированной температуре достаточно надежно определяется методом проницаемости, когда за счет большого перепада

давлений на входной и выходной сторонах мембраны при относительно высоких температурах и не слишком малых ℓ достигается диффузионный режим проницаемости. Подробный анализ DLR (diffusion limited regime) представлен в [68]. По времени запаздывания t_0 (точка пересечения с осью t асимптоты графика количества H , проникшего сквозь мембрану) находят $D = \ell^2/(6t_0)$ [48]. При этом не обязательно достижение входной концентрации $c_0 \approx \bar{c}$ — главное, чтобы переходные процессы на входе относительно быстро приводили к установлению $c_0(t) \approx c_0 = \text{const}$, $t > \varepsilon$ ($\varepsilon \ll t_*$). Неявно предполагается, что этот начальный всплеск $c_0(t)$ существенно не изменит начальное распределение $\varphi(x) = 0$ (хотя в модели входной поток $-Dc_x(t, 0)$ формально не ограничен). Варьирование температуры образца в эксперименте позволяет оценить значения D_0, E_D .

Гораздо сложнее определять параметры поверхностных процессов, поскольку SLR (surface limited regime) характерен для невысоких температур и давлений. При этом градиент концентрации мал, модель упрощается (в классе обыкновенных дифференциальных уравнений), но резко падает точность измерений. В ТДС-эксперименте (обычно $T_0 = T(0)$ — комнатная температура) по мере нагрева SLR плавно переходит в DLR. Самое интересное (окрестность пика потока) происходит на этапе активного «соизмеримого» взаимодействия диффузии и десорбции. По этим причинам рассматриваем распределенную модель. Чтобы повысить точность оценивания и упростить математическое обеспечение считаем, что помимо ТДС-кривой $J(t)$ известны равновесная концентрация \bar{c} (при заданных условиях насыщения \bar{p}, \bar{T}) и температурная зависимость $D = D(T)$ (в аррениусовском случае D_0, E_D). Не обязательно это потребует дополнительных экспериментов. Параметры поверхностных процессов существенно зависят от трудноконтролируемых внешних условий: окислы, примеси, шероховатость... В этом одна из причин разброса оценок. Объемные же параметры \bar{c}, D «старого» конструкционного материала известны и отражены в справочной литературе. Изменение свойств поверхности может быть и целенаправленным: например, напыление защитного (микро)слоя.

По заданному закону нагрева $T = T(t)$ определим функции

$$\alpha(t) = \exp \left\{ \frac{\pi^2}{\ell^2} \int_0^t D(T(s)) ds \right\}, \quad J_n(t) = \alpha^{-n^2}(t) \int_0^t J(\tau) \alpha^{n^2}(\tau) d\tau, \quad n = 2m.$$

Суммируя достаточное количество J_n , находим концентрацию

$$c_0(t) \approx \bar{c} - 2\ell^{-1}S(t) - 4\ell^{-1}\{J_2(t) + \dots + J_{2k}(t)\}, \quad S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau.$$

Подставляя $J = [\dot{p} + p/\theta_0]/\theta_1$ и интегрируя слагаемые с \dot{p} по частям, приходим к выражению функций $J_n(t)$ через давление $p(t)$ без производной.

Фиксируем отрезок $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$, соответствующий пику ТДС-спектра $J(T(t))$. На начальном отрезке времени $[0, t_1]$ измерения малоинформативны и имеется рассогласование краевых условий модели при $t \rightarrow +0$ (если мыслить в терминах классических решений краевых задач). Остаточную дегазацию ($t > t_2$) также не рассматриваем по причине $J \ll J_{\max}$.

Алгоритм идентификации модели сводится к подбору b_0, E_b из условия $J(t) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\} c_0^2(t)$, $t \in [t_1, t_2]$. Ориентируясь для определенности на значения E_b в несколько десятков кДж, представим экспоненту в нормированной форме $u^\nu(t)$, $u(t) = \exp\{-10^4/[RT(t)]\}$ ($E_b = 10\nu$ кДж). После логарифмирования приходим к линейному по $\ln b_0$ и ν соотношению:

$$\Lambda(t) \equiv \ln \{J(t)c_0^{-2}(t)\} = \ln b_0 + \nu \ln u(t) = \ln b_0 - \nu 10^4 [RT(t)]^{-1}.$$

На плоскости $\{T^{-1}, \Lambda\}$ имеем отрезок прямой, по пересечениям которой с осями координат находим значения $\ln b_0, \nu$ (b_0, E_b). Аппроксимацию данных прямой можно строить и в координатах $\{T, \Lambda T\}$.

Уточнение распределения $c(t, x)$. Перейдем к выводу выражения для концентрации атомарного водорода $c(t, x)$ с учетом неравномерности начального распределения. В новом времени $t' = \int_0^t D(s)ds$, оставляя прежнее обозначение t , рассмотрим краевую задачу на половиинном отрезке $[0, \ell_0]$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 = \tilde{J} \equiv D^{-1}J, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{\ell_0} = 0, \quad c(0, x) = \varphi(x).$$

Вследствие симметричности «прогиба» начальной концентрации примем $\varphi(x) = \bar{c} - A(x - \ell_0)^{2k}$, $A > 0$. Чем больше $k \geq 1$, тем ближе распределение $\varphi(x)$ к предварительному равномерному уровню насыщения \bar{c} в окрестности середины пластины $x = \ell_0$. Чтобы излишне не усложнять выкладки фиксируем $k = 1$. При $k > 1$ нетрудно внести соответствующие коррективы. Значения параметров A и \bar{c} связаны граничным условием

$$c_x(0, 0) = \varphi'(0) = A\ell = \tilde{J}(0) = D^{-1}(0)b(0)[\bar{c} - A\ell_0^2]^2$$

и материальным балансом дегазации (в исходном времени)

$$\int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx = \bar{c}\ell_0 - 3^{-1}A\ell_0^3 = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv S_*.$$

В выборе начала всплеска десорбции ($t = 0$) имеется некоторый произвол. С учетом вогнутости функции φ уже $J(0) = D(0)A\ell \neq 0$, но по-прежнему $J(0) \ll J_{\max}$. Считаем $J(t)$ заданной функцией (по результатам измерений), а соотношение $J(t) = b(t)c_0^2(t)$ используем для оценки параметров.

Сделаем замену, приводящую граничные условия к однородным:

$$\begin{aligned}\tilde{c} = c + \frac{(x - \ell_0)^2}{\ell} \tilde{J}(t) &\Rightarrow \frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} + f(t, x), \quad \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} \Big|_{0, \ell_0} = 0, \\ \tilde{c}(0, x) = \tilde{\varphi}(x) = \bar{c} \quad (\tilde{J}(0) = A\ell), \quad f(t, x) &= -\frac{2}{\ell} \tilde{J} + \frac{(x - \ell_0)^2}{\ell} \dot{\tilde{J}}.\end{aligned}$$

Воспользуемся представлением [56, гл. 2]

$$\begin{aligned}\tilde{c}(t, x) &= \int_0^{\ell_0} G_2(x, \xi, t) \tilde{\varphi}(\xi) d\xi + \int_0^t \int_0^{\ell_0} G_2(x, \xi, t - \tau) f(\tau, \xi) d\xi d\tau, \\ G_2(x, \xi, t) &= \frac{1}{\ell_0} + \frac{2}{\ell_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-\mu_n t\} \cos \frac{n\pi x}{\ell_0} \cos \frac{n\pi \xi}{\ell_0}, \quad \mu_n = \left(\frac{n\pi}{\ell_0}\right)^2.\end{aligned}$$

Поскольку нас интересует концентрация $\tilde{c}(t, 0) = \tilde{c}_0(t)$, то полагаем $x = 0$. Первый интеграл (влияние начального распределения) равен

$$I_1 = \bar{c} \int_0^{\ell_0} G_2(0, \xi, t) d\xi = \bar{c} \int_0^{\ell_0} \frac{1}{\ell_0} d\xi = \bar{c}.$$

Второй интеграл (влияние функции f) разобьем на два:

$$\begin{aligned}I_2 &= -\frac{2}{\ell} \int_0^t \int_0^{\ell_0} G_2(0, \xi, t - \tau) \tilde{J}(\tau) d\xi d\tau + \\ &+ \int_0^t \int_0^{\ell_0} G_2(0, \xi, t - \tau) \frac{(\xi - \ell_0)^2}{\ell} \dot{\tilde{J}}(\tau) d\xi d\tau = \\ &= -\frac{1}{\ell_0} \int_0^t \tilde{J}(\tau) d\tau + \int_0^t \left[\frac{\ell_0}{6} + \frac{2}{\ell_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \exp\{(\tau - t)\mu_n\} \right] \dot{\tilde{J}}(\tau) d\tau.\end{aligned}$$

Интеграл с производной $d\tilde{J}/d\tau$ почленно преобразуем по частям:

$$\begin{aligned}&\frac{\ell_0}{6} [\tilde{J}(t) - \tilde{J}(0)] + \frac{2}{\ell_0} \tilde{J}(t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} - \\ &- \frac{2}{\ell_0} \tilde{J}(0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \exp\{-\mu_n t\} - \frac{2}{\ell_0} \int_0^t \tilde{J}(\tau) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{(\tau - t)\mu_n\} d\tau.\end{aligned}$$

Окончательно с учетом $\sum 1/n^2 = \pi^2/6$ получаем

$$\begin{aligned}\tilde{c}_0(t) &= \bar{c} + H(t) - \int_0^t K(t - \tau) \tilde{J}(\tau) d\tau, \quad K(s) \equiv G_2(0, 0, s), \\ H(t) &\equiv \frac{\ell_0}{2} \tilde{J}(t) - \tilde{J}(0) \left[\frac{\ell_0}{6} + \frac{2}{\ell_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \exp\{-\mu_n t\} \right], \quad H(0) = 0,\end{aligned}$$

$\tilde{J}(0) = A\ell$. В исходных переменных имеем представление

$$c_0(t) = \bar{c} - A\ell \left[\frac{\ell}{12} + \frac{4}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \exp \left\{ -\mu_n \int_0^t D(s) ds \right\} \right] - \\ - \int_0^t K(\gamma(t, \tau)) J(\tau) d\tau, \quad \gamma(t, \tau) = \int_{\tau}^t D(s) ds, \quad \mu_n = \left(\frac{2n\pi}{\ell} \right)^2.$$

Величина в квадратных скобках монотонно убывает с $\ell/4$ до $\ell/12$. Для оценки параметров используем функциональное соотношение

$$I(t) \equiv J^{1/2}(t) = c_0(t)b^{1/2}(t), \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Если известны равновесная концентрация \bar{c} и температурная зависимость $D(T)$, то определение параметров десорбции b_0 , E_b сводится к аппроксимации данных $\Lambda(t) \equiv \ln \{J(t)/c_0^2\}$ прямой в координатах $\{T^{-1}, \Lambda\}$ ($\{T, T\Lambda\}$). Искомые переменными являются $\ln b_0$ и $\nu = 10^{-4}E_b$.

Аналогично рассматривается задача с условиями $c(t, 0) = c(t, \ell) = c_0(t)$. Считая $c_0(t)$ функциональным параметром, получим выражение $c(t, x)$ через соответствующую функцию Грина. Для оценки параметров модели по информации $J(t)$ используем соотношение $D(t)c_x(t, 0) = J(t)$, подставив в интегральное представление левой части функцию $c_0(t) = \sqrt{J(t)/b(t)}$.

Замечание 4. Поскольку входные данные $t_0 = 0$, $J(t)$ известны с погрешностями, то вместо $J(0) = D(0)\varphi'(0) = D(0)A\ell$ для определения константы $A > 0$ предпочтительнее «теоретическое» соотношение. А именно, из условия согласования граничного условия $Dc_x(t, 0) = bc_0^2(t)$ с начальным $c(0, x) = \varphi(x)$ при $t \rightarrow +0$ запишем $\sqrt{DA\ell} = \sqrt{b}\varphi(0) = \sqrt{b}[\bar{c} - A\ell_0^2]$. Квадратное уравнение (относительно $\sqrt{A} > 0$) имеет корни разного знака, выбираем положительный. Исключая из рассмотрения начальную стадию эксперимента ($t < t_1$) и отдавая предпочтение интегральным соотношениям, определяем значение A из материального баланса $\bar{c}\ell_0 - A\ell_0^3/3 = S_*$.

Если ℓ достаточно велико, то корректнее брать начальное распределение $\varphi(x) = \bar{c} - A(x - \ell_0)^{2k}$, $k > 1$. Замену, приводящую граничные условия к однородным, оставим прежней. Функцию $\tilde{J}(t)$ воспринимаем как фиксированный функциональный параметр. Вместо $\tilde{\varphi} = \bar{c}$ будет

$$\tilde{c}(0, x) = \tilde{\varphi}(x) = \bar{c} - A(x - \ell_0)^{2k} + \ell^{-1}(x - \ell_0)^2 \tilde{J}(0).$$

Значение константы $A > 0$ находим из согласования краевых условий:

$$c_x(t, 0) = \tilde{J}(t), \quad \tilde{c}_x(t, 0) = 0, \quad t \rightarrow +0 \Rightarrow 2kA\ell_0^{2k-1} = \tilde{J}(0).$$

В выкладках изменится лишь интеграл влияния $\tilde{\varphi}(x)$ (было $I_1 = \bar{c}$):

$$I_1(t) = \int_0^{\ell_0} G_2(0, \xi, t) \tilde{\varphi}(\xi) d\xi \approx \bar{c} + \tilde{J}(0)\ell_0 \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{2k(2k+1)} \right], \quad t \gg 1.$$

Здесь ограничились «главным значением»: ряд по $\exp\{-\mu_n t\}$ сколь угодно мал при достаточно больших t . Итак, корректируя величину I_1 и пренебрегая внеинтегральными экспонентами, имеем верхнюю оценку

$$\begin{aligned} c_0(t) &\approx \left\{ \bar{c} + \tilde{J}(0)\ell_0 \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{2k(2k+1)} \right] \right\} - \frac{\tilde{J}(0)\ell}{12} - \int_0^t \dots = \\ &= \bar{c} - \frac{\tilde{J}(0)\ell_0}{2k(2k+1)} - \int_0^t K(\gamma(t, \tau)) J(\tau) d\tau, \quad t \gg 1. \end{aligned}$$

Отметим, что без учета второго слагаемого (первого вычитаемого) в правой части получаем обобщенное решение для варианта $\varphi(x) = \bar{c}$:

$$c_0(t) \approx \bar{c} - \int_0^t K(\gamma(t, \tau)) J(\tau) d\tau.$$

Погрешность такого приближения $\{c_0(t) - \dots\}$ имеет вид

$$-\tilde{J}(0)\ell_0[2k(2k+1)]^{-1} - \varepsilon(t), \quad \varepsilon(t) \rightarrow +0, \quad \tilde{J}(0) = D^{-1}(0)J(0).$$

При использовании экспериментальной плотности десорбции $J(t)$ целесообразно значение $J(0)$ исключить, оставив функцию $J(t)$ лишь под знаком интеграла. Заменяем $\tilde{J}(0) = 2kA\ell_0^{2k-1}$, где константа $A > 0$ определяется из квадратного по переменной \sqrt{A} уравнения согласования

$$\sqrt{D\varphi'(0)} = \sqrt{b}\varphi(0) \Rightarrow \sqrt{A}\sqrt{2kD\ell_0^{2k-1}} = \sqrt{b}[\bar{c} - A\ell_0^{2k}]$$

или интегрального соотношения материального баланса дегазации.

ТДС-идентификация при постоянной температуре. Насыщаем пластину при $T(t) = \bar{T} = \text{const}$. Затем «сбрасываем» давление (например, с помощью дополнительной вакуумированной емкости) и определяем плотность десорбции $J(t)$, не меняя \bar{T} . Это приведет к упрощению: значения $D = D(\bar{T})$, $b = b(\bar{T})$ постоянны. Но такие эксперименты менее информативны, их потребуется несколько для оценки параметров D_0 , E_D , b_0 , E_b .

Охарактеризуем начальный момент времени $t = 0$: вакуум уже глубокий, плотность десорбционного потока определяется надежно, в центре пластины еще равновесная концентрация. В рамках модели ограничимся квадратичным начальным распределением $c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$.

Ввиду большого разброса порядков величин нормируем слагаемые и выделим удобные для численного анализа безразмерные величины:

$$\begin{aligned} x_1 &\equiv \frac{\ell^2}{Dt_*}, \quad A_1 \equiv \frac{J_{\max} t_*}{\ell \bar{c}}, \quad A_2 \equiv \frac{J(0)t_*}{\ell \bar{c}} = \frac{A\ell^2}{x_1 \bar{c}}, \\ N &\equiv \frac{A\ell^2}{\bar{c}} \left[\frac{1}{12} + \frac{1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -\frac{4\pi^2 n^2 t}{x_1 t_*} \right\} \right], \quad \frac{A\ell^2}{\bar{c}} = x_1 A_2, \\ \frac{c_0}{\bar{c}} &= 1 - N(t; x_1) - A_1 \frac{2}{t_*} \int_0^t K_0 \left(\frac{t-\tau}{x_1 t_*} \right) \frac{J(\tau)}{J_{\max}} d\tau, \end{aligned}$$

где $K_0(s) \equiv 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \{ -4\pi^2 n^2 s \}$. Вместо максимума J_{\max} можно использовать другое значение, характеризующее порядок величины $J(t)$. Функция $K_0(s)$ не определена в нуле: сначала следует почленно вычислять интегралы, а затем уже суммировать. Интегралы

$$J_n(t) = \int_0^t \exp \left\{ -4\pi^2 n^2 \frac{t-\tau}{x_1 t_*} \right\} J(\tau) d\tau$$

можно вычислять, используя линейное уравнение (с нормировкой J_{\max})

$$\dot{J}_n(t) = -\frac{4\pi^2 n^2}{x_1 t_*} J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0.$$

При $T(t) = \bar{T}$ начальное значение $J(0)$ не является малым, поэтому лучше ориентироваться на стандартные подпрограммы для жестких систем.

Для параметрической идентификации используем соотношение

$$I(t) = \sqrt{b} c_0(t), \quad x_2 \equiv \frac{I_{\max}}{\bar{c} \sqrt{b}} \Rightarrow x_2 \frac{I(t)}{I_{\max}} = \frac{c_0(t)}{\bar{c}}, \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Для определения x_1, x_2 (а значит и $D = D(\bar{T}), b = b(\bar{T})$) по $J(t)$ ($I = \sqrt{J}$) с учетом зашумленности измерений целесообразно воспользоваться методом моментов. Домножая указанное соотношение на функции $M(t)$ и интегрируя по $t \in [t_1, t_2]$, получаем уравнения $f(x_1, x_2) = 0$, линейные по x_2 . После исключения x_2 задача сводится к решению скалярного уравнения в физически реальном диапазоне. Варьируя отрезок $[t_1, t_2]$ и функции $M(t)$ (линейные, квадратичные, тригонометрические), имеем возможность выделять лишь часть измерений (наиболее надежные) и придавать различный вес значениям $J(t)$. Момент t_1 не следует брать близким к нулю, а t_2 — к t_* : адекватность модели и точность измерений «по краям хуже».

Итак, за основу берем на отрезке времени $[t_1, t_2]$ уравнение

$$F(t; x_1, x_2) \equiv x_2 \frac{I(t)}{I_{\max}} + N(t; x_1) + A_1 \frac{2}{t_*} \int_0^t K_0 \left(\frac{t-\tau}{x_1 t_*} \right) \frac{J(\tau)}{J_{\max}} d\tau - 1 = 0$$

относительно переменных $x_1 = \ell^2/(Dt_*)$, $x_2 = I_{\max}/(\bar{c}\sqrt{b})$. Ряд $K_0(0)$ расходится. Сходимость «спасает» почленное интегрирование. Метод моментов позволяет улучшить сходимость и ограничиться меньшим числом слагаемых. Кроме того, происходит сглаживание погрешностей измерений.

Сформулируем компактно схему параметрической идентификации.

Пусть равновесная концентрация $\bar{c} = \bar{c}(\bar{T})$ известна. Возможны следующие модификации ТДС-эксперимента. После насыщения при $T = \bar{T}$ быстро охлаждаем образец (отключаем ток нагрева), вакуумируем и затем быстро (но равномерно) нагреваем материал до той же температуры \bar{T} . При этом за начало отсчета времени $t = 0$ принимаем повторное достижение \bar{T} . За короткое время нагрева концентрация в приповерхностном объеме успевает несколько понизиться, но насколько неизвестно, так что параметр $A > 0$ также подлежит оценке. Либо без охлаждения используем дополнительную вакуумируемую емкость большого объема.

Из баланса (десорбция идет с двух поверхностей) находим A :

$$\int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv S_*, \quad \ell = 2\ell_0 \Rightarrow \bar{c}\ell_0 - 3^{-1}A\ell_0^3 = S_*.$$

Далее из согласования граничного условия с начальным выражаем b :

$$D\varphi'(0) = b\varphi^2(0), \quad DA\ell = b[\bar{c} - A\ell_0^2]^2 \Rightarrow b = b(D).$$

Подставляя в уравнение $F(t; x_1, x_2) = 0$ пропорциональную зависимость $x_2(x_1) \propto \sqrt{x_1}$ и удерживая конечное число членов рядов, получаем аппроксимацию $f(t; x_1) = 0$. С учетом различного рода погрешностей приходим к скалярной среднеквадратичной задаче $\|f\|_{L_2[0, t_*]} \rightarrow \min$ по x_1 . Для коэффициента диффузии диапазон порядков определяется из физических соображений, а приближение находим из $J(0) = D\varphi'(0) = DA\ell$. «Отдельные» значения $J(t)$ избегаем использовать, речь лишь о начальном приближении. Параметр s определяется насыщением: $\mu s \bar{p} = b\bar{c}^2$ ($T = \bar{T}$).

Замечания. Пусть равновесная концентрация \bar{c} неизвестна. Заметим, что функция F линейна по переменным x_2 и $\xi \equiv A/\bar{c}$: ξ в определении N входит множителем, а в дроби A_1 следует выразить $1/\bar{c}$ из соотношения $\ell_0 - \xi\ell_0^3/3 = S_*/\bar{c}$. Ограничиваемся частичными суммами рядов. Методом моментов получаем три уравнения, линейных по x_2 и ξ . Из двух уравнений определяем зависимости $x_2(x_1)$, $\xi(x_1)$ и подставляем в третье. Снова задача сводится к скалярной. Выражения громоздки, но в основе — подсчет интегралов, а не решение краевых задач на каждой итерации.

Что касается численного диапазона параметров, то, фиксируя порядки диффузионного времени ℓ^2/D , изменяем поверхностное время ℓ^4/b

в окрестности ℓ^2/D (по порядкам). Можно ориентироваться на соизмеримость диффузии и десорбции по шкале скоростей D/ℓ и b/ℓ^3 .

Укажем коррективы, когда регистрируется $J_m(t) = J(t)/J_{\max}$. Из материального баланса (с нормировкой J_{\max} и $A = x_1 A_2 \bar{c}/\ell^2$) получаем не значение A , а выражение $J_{\max}(x_1, \bar{c}, J_m(0))$, которое позволяет представить A , A_1 через x_1 , \bar{c} , $J_m(0)$. После определения x_1 , x_2 коэффициент b вычисляется из выражения $x_2 = I_{\max}(x_1, \bar{c}, J_m(0))/(\bar{c}\sqrt{b})$. Лучше сразу обозначить $\tilde{x}_2 = 1/(\bar{c}\sqrt{b})$ и использовать соотношение $\tilde{x}_2 I(t)/J_{\max} = c_0(t)/(\bar{c}J_{\max})$. Чтобы избежать подобных усложнений, калибровку измерений желательно провести предварительно, например, по результатам экспериментов насыщения-дегазации для определения равновесной концентрации \bar{c} . Все зависит от возможностей экспериментального комплекса. В математических выкладках будем поступать единообразно. Если нет возможности определять абсолютные значения $J(t)$ по регистрируемому давлению $p(t)$, то при малой скорости нагрева полагаем $J(t) = \theta p(t)$ и производим эту подстановку во всех формулах, считая θ дополнительным параметром.

Сопряженные уравнения. Подробнее остановимся на эксперименте, когда можно считать $\varphi(x) \approx \bar{c}$, $J(0) \approx 0$ ($J(0) \ll J_{\max}$): насыщение, быстрое охлаждение, вакуумирование, медленный нагрев. Обычно $T(t) = T_0 + vt$ ($T(t_m) = T_{\max} \Rightarrow v = 0, t \geq t_m$). В интегральном измерении рассогласование при $t \rightarrow +0$ равномерного насыщения с граничным условием

$$Dc_x(t, 0) = b(t)c_0^2(t) \quad (J = bc_0^2)$$

несущественно. Если не ссылаться на теорию обобщенных решений краевых задач, то можно считать, что к началу отсчета времени выполняется $|(\bar{c} - c_0(0))/\bar{c}| \ll 1$ и на отрезках $[0, \varepsilon]$, $[\ell - \varepsilon, \ell]$, $0 < \varepsilon \ll \ell$, реализуются градиенты концентрации, соответствующие (в классическом смысле) граничным условиям. Запись $J(0) \approx 0$ означает, что начальная температура низка (например, комнатная) и десорбция еще слабо активирована ($b(0) \approx 0$). Нули (≈ 0) понимаются в относительных масштабах.

Соотношение вида (1.1), получаемое преобразованием по частям двойного интеграла от произведения $\psi[c_t - Dc_{xx}]$, после подстановки решения сопряженного уравнения $\psi_t = -D(t)\psi_{xx}$ упрощается:

$$0 = -\bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + \int_0^{t_*} [\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)] D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 dt + \int_0^{t_*} c_0 D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0^\ell dt.$$

Подразумеваем $(\psi c)|_{t_*} \approx 0$, т.е. «пробная» функция ψ если и растет, то значительно медленнее, чем убывает концентрация на этапе остаточной дегазации. Варианты $\psi = 1$, $\psi = x$ дают общий материальный баланс.

Для функции $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$ с учетом $J = bc_0^2$ получаем

$$X[1 + \exp \sigma \ell] + Y[\exp \sigma \ell - 1] = \frac{\bar{c}}{\sigma} [\exp \sigma \ell - 1], \quad \bar{c}\ell = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau, \quad (1.4)$$

$$\beta(t) = \exp \left\{ -\sigma^2 \int_0^t D d\tau \right\}, \quad X \equiv \int_0^{t_*} \beta J dt, \quad Y \equiv \int_0^{t_*} \beta D \sqrt{b^{-1}} J dt.$$

Параметр σ варьируем в пределах сравнимости по порядку $\sigma \ell \sim 1$. Это касается как функции $\exp\{\sigma x\}$, так и $\beta(t)$. В случае $\sigma = 1/\ell$ в аргументе экспоненты $\beta(t)$ — безразмерное характеристическое «время диффузии». Замена σ на $-\sigma$ не меняет функцию $\beta(t)$, значения X, Y и уравнение с точностью до множителя. При предельном переходе $\sigma \rightarrow 0$ получаем $\psi = 1$.

Замечание 5. Аналогично получаем линейные по X, Y уравнения для

$$\psi = \beta(t) \sin \sigma x, \quad \psi = \beta(t) \cos \sigma x, \quad \beta(t) = \exp \left\{ \sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right\}.$$

Здесь уже функция $\beta(t)$ растёт, поэтому следует проанализировать условие равенства нулю интеграла от $\psi(t_*, x)c(t_*, x)$ по $x \in [0, \ell]$. В силу симметричности $c(t, x)$ относительно $x = \ell_0 \equiv \ell/2$ этого можно добиться, например, выбором $\sigma \ell = 2\pi$ (для \sin) и $\sigma \ell = \pi$ (для \cos). Но при этом уравнения вырождаются. По сходным мотивам не рассматриваем краевую задачу на отрезке $[0, \ell_0]$ с условием симметрии $c_x(t, \ell_0) = 0$ и ограничение $\psi_x(t, \ell_0) = 0$. Следует воспользоваться приближением распределения $c(t_*, x)$, например, параболическим по x выражением $\tilde{c}(t_*, x) = \tilde{c}(t_*, x; D, b)$ (см. далее).

Подытожим вышеизложенное схемой оценки коэффициентов модели $D(T), b(T), s(T)$ ($D_0, E_D, b_0, E_b, s_0, E_s$). Как минимум нужно два эксперимента с различными температурами насыщения \bar{T} , чтобы при известном коэффициенте десорбции $b(T)$ из соотношений

$$\bar{c}\ell = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau, \quad \mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 \quad (T = \bar{T})$$

определялись параметры s_0 и E_s . Желательно варьировать давление \bar{p} , чтобы значение \bar{c} существенно изменилось, и скорость нагрева v . Для оценки величин D_0, E_D, b_0, E_b берем по два уравнения ($\sigma = \sigma_1, \sigma_2$) вида

$$f \equiv \frac{\sigma \varkappa}{\bar{c}} X + \frac{\sigma^2}{\bar{c}} Y - 1 = 0, \quad \varkappa = \frac{\exp \sigma \ell + 1}{\exp \sigma \ell - 1} \quad (\psi = \beta(t) \exp \sigma x).$$

Заметим, что функция $\beta(t)$ зависит только от D_0, E_D, σ . Параметрами эксперимента являются $\bar{p}, \bar{T}, v, T_0, T_{\max}$, а значения σ задаются численно.

Во избежание плохой обусловленности системы можно добавить семейство уравнений $f'_\sigma = 0$. Производные выражений X, Y по переменной σ вычисляются под знаком интеграла. Из-за большого разброса порядков величин перейдем к комплексам переменных и параметров, например:

$$\hat{f} \equiv \sigma \ell \kappa \hat{X} + \hat{Y} - 1 = 0, \quad \hat{J} = \frac{J t_*}{\bar{c} \ell}, \quad \hat{b} = \frac{b \bar{c} t_*}{\ell}, \quad \hat{D} = D \sigma^2 t_*,$$

$$\hat{X} = \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \hat{J}(t) \beta(t) dt, \quad \hat{Y} = \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \beta \hat{D} \sqrt{\hat{b}^{-1}} \hat{J} dt, \quad \sigma \ell \sim 1.$$

Далее можно следовать методу наименьших квадратов (МНК):

$$F(D_0, E_D, b_0, E_b) = \sum \alpha_i \hat{f}_i^2 \rightarrow \min, \quad \alpha_i > 0.$$

Замечание 6. От предэкспоненты D_0 в функции $\beta(t)$ можно избавиться, выбирая $\sigma^2 = \bar{\sigma}^2/D_0$ и задавая значения $\bar{\sigma}$. При необходимости вместо равномерного начального распределения $\varphi(x) = \bar{c}$ следует использовать уточнение $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^{2k}$. Интегрирование функции $-c(0, x)\psi(0, x)$ приведет к появлению слагаемого, линейного по A . Значение $A > 0$ определяется материальным балансом дегазации (равновесную концентрацию \bar{c} считаем известной). Согласование краевых условий $D\varphi'(0) = b\varphi^2(0)$ ($t = 0$) дает дополнительное уравнение связи искомых величин D_0, E_D, b_0, E_b .

Уточним алгоритм для варианта $T = \bar{T}$ ($D, b = \text{const}$). В качестве пробной функции фиксируем $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$, $\beta(t) = \exp\{-\sigma^2 D t\}$. Чтобы избежать зависимости подынтегральных функций в X, Y от оцениваемых параметров, удобно положить $\sigma^2 = \bar{\sigma}^2/Dt_*$: $\beta(t) = \exp\{-\bar{\sigma}^2 t/t_*\}$. Тогда X становится известным числом, а интеграл Y известен с точностью до множителя:

$$X = J_{\max} t_* \bar{X}, \quad Y = \frac{D I_{\max} t_*}{\sqrt{b}} \bar{Y},$$

$$\bar{X} \equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{J(\tau)}{J_{\max}} \beta(\tau) d\tau, \quad \bar{Y} \equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{I(\tau)}{I_{\max}} \beta(\tau) d\tau.$$

Уравнение $f = 0$ для оцениваемых параметров принимает вид

$$f(x_1, x_2) \equiv \bar{\sigma} \bar{X} A_1 \kappa(x_1) \sqrt{x_1} + \bar{\sigma}^2 \bar{Y} x_2 - 1 = 0, \quad (1.5)$$

$$x_2 = \frac{I_{\max}}{\bar{c} \sqrt{b}}, \quad A_1 = \frac{J_{\max} t_*}{\ell \bar{c}}, \quad \kappa(x_1) = \frac{\exp\{\bar{\sigma} \sqrt{x_1}\} + 1}{\exp\{\bar{\sigma} \sqrt{x_1}\} - 1}.$$

Выбираем два значения $\bar{\sigma}$ и, исключая линейно входящую переменную x_2 , решаем численно уравнение для $y = \sqrt{x_1}$, $x_1 \equiv \ell^2/(Dt_*) \in [x_1^-, x_1^+]$.

Внесем поправку в результате замены начальной равномерной концентрации $\varphi(x) = c(0, x) = \bar{c}$ на $\varphi(x) = \bar{c} - A(x - \ell_0)^{2k}$, $A > 0$. Для определенности ограничимся $k = 1$. При вычислении интеграла от произведения $-c(0, x)\psi(0, x)$ появится дополнительное слагаемое L :

$$\int_0^\ell (c\psi)|_0^{t_*} dx = - \int_0^\ell \varphi(x)\psi(0, x) dx = -\bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + L,$$

$$L \equiv A \int_0^\ell (x - \ell_0)^2 \psi dx = \frac{A(\ell^2 \sigma^2 + 8)}{4\sigma^3} [\exp \sigma \ell - 1] - \frac{A\ell}{\sigma^2} [\exp \sigma \ell + 1].$$

В левой части уравнения (1.5) (в функции f) добавится слагаемое

$$M \equiv \frac{A}{4\bar{c}\sigma^2} [\ell^2 \sigma^2 - 4\kappa \ell \sigma + 8] = \frac{A_2}{4\bar{\sigma}^2} [x_1 \bar{\sigma}^2 - 4\kappa(x_1) \sqrt{x_1} + 8].$$

В последнем равенстве сделаны указанные выше подстановки

$$\sigma^2 = \frac{\bar{\sigma}^2}{Dt_*}, \quad x_1 = \frac{\ell^2}{Dt_*}, \quad Dc_x|_0 = DA\ell = J(0), \quad A_2 = \frac{J(0)t_*}{\bar{c}\ell}.$$

Если точность измерения начального уровня $J(0)$ недостаточна, то преобразуем величину A_2 :

$$A_2 = \frac{J(0)t_*}{\bar{c}\ell} = \frac{DA\ell t_*}{\bar{c}\ell} = \frac{A\ell^2}{x_1 \bar{c}} \Rightarrow A_2 = A_2(x_1).$$

1. Пусть равновесная концентрация начального насыщения \bar{c} известна. Константа $A > 0$ определяется материальным балансом:

$$\int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv S_*, \quad \bar{c}\ell_0 - 3^{-1}A\ell_0^3 = S_*.$$

Согласование краевых условий дает зависимость $b = b(D)$:

$$D\varphi'(0) = b\varphi^2(0), \quad \sqrt{DA\ell} = \sqrt{b}[\bar{c} - A\ell_0^2] \Rightarrow x_2 = x_2(x_1).$$

В уравнении (1.5) с добавкой M в левой части и заменой $x_2(x_1)$ остается одна переменная x_1 . Начальное приближение x_1^0 находим из $DA\ell = J(0)$. Коэффициент $s(\bar{T})$ определяется начальным насыщением: $\mu s \bar{p} = b\bar{c}^2$.

2. Если равновесная концентрация \bar{c} неизвестна, то материальный баланс дает выражение $\bar{c} = \bar{c}(A)$, а согласование краевых условий приводит к функциональной зависимости $x_2 = x_2(x_1, A)$. Следовательно, нужно два уравнения при различных значениях $\bar{\sigma}$. Помимо исходного семейства уравнений $f = 0$ целесообразно использовать и соотношения $f'_\sigma = 0$.

В заключение текущего пункта остановимся на определении $b(T)$ при условии, что зависимость $D(T)$ известна. Такая необходимость возникает, когда исследуется «старый» конструкционный материал с модифицированной поверхностью (примеси, окислы, напыление...). При этом эксперимент проводится не в условиях, когда лимитируют поверхностные процессы и можно считать градиент концентрации практически нулевым (точность измерений низка), а при достаточно высоких температурах и с учетом уравнения диффузии. Из уравнения (1.4) определяется значение

$$Y = b_0^{-1/2} \int_0^{t_*} \gamma(t) u^{E_b}(t) dt \quad (\gamma = \beta D \sqrt{J}, \quad u = \exp \{[2RT]^{-1}\}). \quad (1.6)$$

Из двух таких уравнений ($\sigma = \sigma_{1,2}$) исключаем b_0 :

$$Y_2 Y_1^{-1} = \int_0^{t_*} \gamma_2(t) u^{E_b}(t) dt \left[\int_0^{t_*} \gamma_1(t) u^{E_b}(t) dt \right]^{-1}.$$

Это скалярное уравнение для энергии активации E_b , решаем его численно. Затем в силу соотношения (1.6) находим предэкспоненту b_0 . В случае постоянной температуры $T(t) = \bar{T}$ уравнение (1.5) (и его последующая модификация) при известном значении $x_1 = \ell^2/(Dt_*)$ становится линейным по оставшейся искомой переменной $x_2 = I_{\max}/(\bar{c}\sqrt{b})$.

Параболическое приближение (ОД). Напомним стадии ТДС-эксперимента: насыщение, охлаждение, вакуумирование, нагрев. Начнем с варианта равномерного равновесного начального уровня $c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c}$. Сходимость алгоритмов оценивания в нелинейных задачах обычно локальная. Поэтому актуален выбор предварительной аппроксимации. «Куполообразный» характер распределения концентрации $c(t, x)$ известен. Поэтому в качественном плане за первое приближение удобно взять параболу:

$$c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad \ell = 2\ell_0, \quad B(0) = \bar{c}.$$

Симметрия выполнена, функция $B(t) > 0$ аппроксимирует «срединную» концентрацию $c(t, \ell_0)$, $A(t) \geq 0$, $t > 0$. Напомним, что в модели с объемной десорбцией и $\varphi(x) = \bar{c}$ краевые условия не согласованы при $t \rightarrow +0$. Решение краевой задачи понимается в обобщенном смысле. Значение $A(0)$ определяем граничным условием, а $\varphi(x) = \bar{c}$ означает, что в интегральные соотношения можно подставлять равномерное начальное распределение, пренебрегая «малым прогибом» на краях. Равновесная концентрация \bar{c} оценивается по итогам дегазации интегрированием $J(t)$. Константу $A \equiv A_0$ в параболе $\varphi(x)$ и функцию $A(t)$ будем различать по контексту.

Из материального баланса и граничного условия имеем:

$$\bar{c}\ell - 2S(t) = \int_0^\ell \tilde{c}(t, x) dx = B(t)\ell - A(t)\frac{\ell^3}{12}, \quad S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau,$$

$$D(t)\tilde{c}_x(t, 0) = b(t)c_0^2(t) \Rightarrow \ell D(t)A(t) = b(t)[B(t) - A(t)\ell_0^2]^2.$$

Выразим отсюда функции $A(t)$, $B(t)$ через коэффициенты модели D, b и известные величины \bar{c} , $S(t)$. В итоге находим аналитическое выражение $\tilde{c}(t, x) = \tilde{c}(t, x; D, b)$. Относительно функции времени \sqrt{A} получаем квадратное уравнение с корнями разных знаков, выбираем положительный. Далее подставляем выражения $A = A(D, b)$, $B = B(D, b)$ в правую часть равенства-определения $\tilde{c}_0(t) = \tilde{c}(t, 0)$ и оцениваем значения параметров $D_0 = \tilde{D}_0$, $E_D = \tilde{E}_D$, $b_0 = \tilde{b}_0$, $E_b = \tilde{E}_b$ из функционального соотношения

$$J^{1/2}(t) = b^{1/2}(t)\tilde{c}_0(t), \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Замечание 7. В качестве $J(t)$ используем экспериментальную плотность десорбции. Если же нацелиться на «независимость» параболической модели, то следует продифференцировать по t соотношение материального баланса с заменой $J = b\tilde{c}_0^2$. Подставив зависимость $B = B(A)$ из граничного условия, получаем дифференциальное уравнение $\dot{A} = f(A)$. Начальное условие $A(0)$ находим из соотношения $\bar{c} = B(0) = B(A(0))$.

Первое приближение окажется полезным и в ситуации, когда затруднительно варьировать значения \bar{T} , \bar{p} , v . Приведенная выше система $f_i = 0$ ($\psi = \beta(t) \exp \sigma x$, $\sigma = \sigma_{1,2}$) может оказаться плохообусловленной. Уточним уравнение (1.1) для вариантов $\psi = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\cos \sigma x$):

$$\Psi + X \sin \sigma \ell + Y \sigma [\cos \sigma \ell - 1] - \frac{\bar{c}}{\sigma} [1 - \cos \sigma \ell] = 0,$$

$$\Psi + X[1 + \cos \sigma \ell] - Y \sigma \sin \sigma \ell - \frac{\bar{c}}{\sigma} \sin \sigma \ell = 0,$$

$$\Psi = \int_0^\ell \psi(t_*, x) c(t_*, x) dx, \quad \beta(t) = \exp \left\{ \sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right\}.$$

Вместо неизвестной концентрации $c(t_*, x)$ подставляем приближенное выражение $\tilde{c}(t_*, x; D, b)$. При этом можно оставить явную формулу по искомым коэффициентам D, b , или ограничиться подстановкой оценочных значений \tilde{D}, \tilde{b} , полученных решением обратной задачи по квадратичному приближению. Попутно изложен вариант схемы простых итераций. При необходимости, когда регистрируется только относительный масштаб J/J_{\max} , следует провести нормировку уравнений на J_{\max} и соответствующие преобразования. В общем случае при $\dot{p}/\theta_1 \ll p/(\theta_0, \theta_1)$ во всех формулах делаем подстановку $J = \theta p$ и воспринимаем θ дополнительной переменной.

Если ограничиться отрезком $[0, \ell_0]$ ($c_x(t, \ell_0) = 0$), то аналогично (1.1)

$$0 = \int_0^{\ell_0} (\psi c)|_{t_*} dx - \bar{c} \int_0^{\ell_0} \psi|_{t=0} dx + \int_0^{t_*} J\psi|_{x=0} dt + \int_0^{t_*} D \left(c \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{x=0}^{\ell_0} dt.$$

Концентрацию $c(t, \ell_0)$ аппроксимируем выражением $\tilde{c}(t, \ell_0; D, b)$ или функцией времени $\tilde{c}(t, \ell_0; \tilde{D}, \tilde{b})$. Для $\psi = x$, $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$ первым слагаемым пренебрегаем. В случае роста $\beta(t)$ следует вместо неизвестной концентрации $c(t_*, x)$ брать приближение $\tilde{c}(t_*, x)$ с переменными D, b или фиксированными оценочными значениями \tilde{D}, \tilde{b} . Поскольку такие уравнения $f = 0$ более грубые, то их целесообразно использовать в качестве стабилизаторов, добавляя к основным слагаемым в целевой функции МНК величину αf^2 с достаточно малым параметром регуляризации $\alpha > 0$.

Аналогично используется любая гладкая симметричная относительно $x = \ell_0$ вогнутая функция $\tilde{c}(t, x; A, B, \dots)$. Помимо полиномов целесообразно использование фундаментального решения уравнения диффузии.

Перейдем к изложению модификации алгоритма оценивания для параболического начального распределения $\varphi(x) = \bar{c} - A_0(x - \ell_0)^2$, $\ell_0 = \ell/2$, $A_0 > 0$. Напомним, что рассматривается симметричная по постановке эксперимента краевая задача ТДС-дегазации с объемной десорбцией:

$$c_t = Dc_{xx}, \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad Dc_x(t, 0) = bc_0^2, \quad Dc_x(t, \ell) = -bc_\ell^2.$$

Коэффициенты диффузии и десорбции зависят от времени посредством температуры ($T = T_0 + vt$). Если иметь в виду очень тонкие пленки (покрытия), то поверхность становится основным лимитирующим фактором. Уравнение диффузии воспринимаем второстепенным. В порядке квадратичной аппроксимации в тонком слое откажемся от дифференциального уравнения, но оставим требование материального баланса. Итак,

$$c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad A(0) = A_0, \quad B(0) = \bar{c}.$$

Равновесную растворимость водорода $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \propto \sqrt{\bar{p}}$ считаем известной. Функция $B(t) > 0$ аппроксимирует концентрацию $c(t, \ell_0)$, $A(t) > 0$ ($t \geq 0$). Определим константу A_0 в $\varphi(x)$ по результатам дегазации:

$$S_* \equiv \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau = \int_0^{\ell_0} [\bar{c} - A_0(x - \ell_0)^2] dx = \bar{c}\ell_0 - 3^{-1}A_0\ell_0^3.$$

Согласование $D\varphi'(0) = bc_0^2$ ($DA_0\ell = b[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2$, $t = 0$) краевых условий определяет функциональную зависимость $D_0/b_0 = f_0(E_b - E_D)$:

$$D_0b_0^{-1}A_0\ell = \exp \{ (E_D - E_b)/[RT_0] \} [\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2. \quad (1.7)$$

Теперь конкретизируем квадратичную аппроксимацию \tilde{c} . Из условия материального баланса выразим функцию $B(t)$ и подставим в $\tilde{c}(t, x)$:

$$\begin{aligned} \int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx - S(t) &= \int_0^{\ell_0} \tilde{c}(t, x) dx, \quad S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau \Rightarrow \\ B &= A\ell_0^2/3 + \bar{c} - A_0\ell_0^2/3 - S\ell_0^{-1}, \quad H(t) \equiv 2 \int_t^{t_*} J(\tau) d\tau \Rightarrow \\ \tilde{c}(t, x) &= H(t)\ell^{-1} - A(t)[x^2 - \ell x + \ell^2/6]. \end{aligned}$$

Подставив это представление аппроксимации $\tilde{c}(t, x)$ в граничное условие $D(T)\tilde{c}_x(t, 0) = b(T)\tilde{c}_0^2(t)$, выражаем функцию $A(t)$ через коэффициенты модели D, b и известную по экспериментальным данным зависимость $H(t)$. Оба корня квадратного уравнения относительно $A(t)$ положительные, выбираем меньший из них, чтобы выполнялось $c_0(t) > 0$. Вернемся к исходной обратной задаче. Из условия $\sqrt{J} = \tilde{c}_0\sqrt{b}$, $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$, получаем следующее соотношение для оценки параметров D_0, E_D, b_0, E_b :

$$I(t)b^{1/2}(T) = 3\ell^{-1}D(T) \left[\sqrt{1 + 2H(t)b(T)[3D(T)]^{-1}} - 1 \right], \quad I \equiv \sqrt{J}. \quad (1.8)$$

В рамках параболического приближения равенство приближенное. Нормируем уравнение на I_{\max} и выделим безразмерные переменные:

$$I(t)I_{\max}^{-1} = \left[\sqrt{1 + 2H(t)t_*^{-1}J_{\max}^{-1}X} - 1 \right] Y, \quad X \equiv \frac{bt_*J_{\max}}{3D(T)}, \quad Y \equiv \frac{3D(T)}{I_{\max}\ell\sqrt{b}}.$$

Формально допуская отрицательные значения E , удобно считать новые переменные $X(t) \equiv X(T(t))$, $Y(t) \equiv Y(T(t))$ «аррениусовскими»:

$$X_0 \equiv \frac{t_*J_{\max}b_0}{3D_0}, \quad Y_0 \equiv \frac{3D_0}{I_{\max}\ell\sqrt{b_0}}, \quad E_X = E_b - E_D, \quad E_Y = E_D - 0.5E_b.$$

Обозначив $r(t) \equiv 2H(t)/(t_*J_{\max})$, получаем соотношение

$$f(t; X_0, E_X, Y_0, E_Y) \equiv I(t)I_{\max}^{-1} - \left[\sqrt{1 + r(t)X} - 1 \right] Y = 0. \quad (1.9)$$

Заметим, что параметры начального распределения водорода A_0, \bar{c} входят в полученное соотношение лишь неявно посредством функции $J(t)$.

Преобразуем теперь Y с учетом связи $D_0/b_0 = f_0(E_X)$ (см. (1.7)):

$$Y = Y_0 \exp \{ -E_Y/[RT] \} = Z_0 \exp \{ -E_X/[RT_0] \} \exp \{ -E_Y/[RT] \},$$

$$T = T(t), \quad Z_0 \equiv \frac{3\sqrt{b_0}}{I_{\max}\ell^2 A_0} [\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2, \quad Z_0 = Z_0(b_0) \leftrightarrow b_0.$$

Величина I_{\max} определяется данными $\{\varphi, D, b\}$. Запись $Z_0 = Z_0(b_0)$ означает, что значения \bar{c} , A_0 уже найдены, а $J(t)$ при решении обратной задачи воспринимается как фиксированная функция времени.

Аналогично представим переменную X :

$$\begin{aligned} X &= X_0 \exp \left\{ -E_X/[RT(t)] \right\} = \\ &= \frac{t_* J_{\max} A_0 \ell}{3[\bar{c} - A_0 \ell_0^2]^2} \exp \left\{ E_X/[RT_0] \right\} \exp \left\{ -E_X/[RT(t)] \right\}. \end{aligned}$$

Подставляя в уравнение (1.9), получаем выражение $f = f(t; Z_0, E_X, E_Y)$.

Далее с учетом зашумленности реальных измерений $J(t)$ и погрешности параболической аппроксимации целесообразно следовать МНК:

$$F(Z_0, E_X, E_Y) \equiv \|f\|_{L_2} \rightarrow \min, \quad L_2 = L_2[t_1, t_2], \quad [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Производные функции F по указанным аргументам можно выписать явно (подсчет интеграла по квадратурной формуле считаем элементарной операцией). Приближение значения b_0 ($Z_0(b_0)$) берем из соотношения

$$J(0) = b(T_0) c_{0,\ell}^2(0) = b_0 \exp\{-E_b/[RT_0]\} [\bar{c} - A_0 \ell_0^2]^2.$$

Именно как начальное приближение, поскольку в ТДС-эксперименте значение плотности десорбции $J(0)$ известно с большой погрешностью.

Далее переходим к локальному уточнению оценок D_0 , E_D , b_0 , E_b в соответствии с распределенной моделью. При этом учитываем, что искомым независимых переменных три в силу зависимости $D_0/b_0 = f_0(E_b - E_D)$.

Замечание 8. Задача усложняется, когда равновесную концентрацию \bar{c} приходится считать неизвестной. Тогда задача 4-х мерная в соответствии с обозначением в соотношении (1.9). Значения \bar{c} , A_0 выражаются через оцениваемые параметры X_0 , E_X , Y_0 , E_Y из уравнений баланса и (1.7).

Модификация эксперимента. Пусть пластина является перегородкой камеры. После начального насыщения и охлаждения (с последующим медленным нагревом, без скачка $T(t) = \bar{T}$) откачка газа проводится только с одной стороны ($x = \ell$). Остановимся на модели с объемной десорбцией:

$$c_t = Dc_{xx}, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad \mu sp - bc_0^2 = -Dc_x(t, 0), \quad Dc_x(t, \ell) = -bc_\ell^2.$$

Как начальное рассмотрим квазистационарное приближение:

$$\begin{aligned} c &\approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)x, \quad \mu sp - bB^2 = DA = J, \quad bB^2 = \mu sp - J, \\ D\tilde{c}_x(t, 0) &= D\tilde{c}_x(t, \ell) = -DA, \quad DA = b[B - A\ell]^2 = J. \end{aligned}$$

Параметры D, b, s ($s, \sqrt{b}/D$) оцениваем из соотношения $J = bc_\ell^2$:

$$\sqrt{J} = \sqrt{\mu sp - J} - J\ell\sqrt{b}D^{-1}, \quad t \in [0, t_*].$$

Аналогично рассматривается приближение $\tilde{c} = A(t)x^2 + B(t)x + C(t)$. Чтобы выразить A, B, C через s, b, D имеем два краевых условия и материальный баланс. Искомые параметры оцениваются по измерениям из $\sqrt{J(t)b^{-1}(t)} = \tilde{c}_\ell(t)$, $t \in [0, t_*]$. Линейную и квадратичную модели можно сделать «независимыми» (от экспериментальных данных J). Для этого следует дифференцировать баланс по t и переходить к уравнению $\dot{A} = f(A)$.

1.3. Вычислительные эксперименты

Тестирование «ступенчатой» схемы идентификации проводилось в следующей последовательности [139]. Сначала численно моделировалась плотность десорбции и коэффициенты модели «забывались». Затем использовалось параболическое приближение. Вычислительные затраты невелики, что позволяет проводить большой объем вычислений и оценить порядки коэффициентов. Затем для уточнения использовалась распределенная модель с применением интегральных операций обработки измерений.

Рассмотрим краевую задачу ТДС-дегазации с объемной десорбцией:

$$c_t = Dc_{xx}, \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad Dc_x(t, 0) = bc_0^2, \quad Dc_x(t, \ell) = -bc_\ell^2.$$

Здесь $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$, $T(t) = T_0 + vt$, $v > 0$, начальное распределение параболическое: $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$, $A > 0$, $\ell_0 = \ell/2$.

Численное моделирование десорбции. Решение нелинейной краевой задачи основано на неявных разностных схемах [71]. Введем сетку $\bar{\omega}_h^\tau$ с шагами τ, h по t, x в замыкании $\bar{\Omega} = [0, t_*] \times [0, \ell]$. Обозначим через k, i ($k \in \{0, \dots, M\}$, $i \in \{0, \dots, N\}$, $\tau = t_*/M$, $h = \ell/N$) номера точек сеток по t и x , $c_i^k \approx c(t_k, x_i)$. Рассмотрим схему с весами: $a_k = D(\xi_k)$, $\xi_k \in [t_k, t_{k+1}]$,

$$\frac{c_i^{k+1} - c_i^k}{\tau} = (1 - \sigma)a_k \frac{c_{i+1}^k - 2c_i^k + c_{i-1}^k}{h^2} + \sigma a_k \frac{c_{i+1}^{k+1} - 2c_i^{k+1} + c_{i-1}^{k+1}}{h^2}.$$

Для определенности полагаем $\sigma = 1/2$, $\xi_k = t_k + \tau/2$, тогда погрешность аппроксимации есть $O(\tau^2 + h^2)$. В обозначениях $q_k = 2 + s/a_k$, $s = 2h^2/\tau$, $F_i^k = c_{i+1}^k + (-2 + s/a_k)c_i^k + c_{i-1}^k$, получаем соотношение

$$c_{i-1}^{k+1} - q_k c_i^{k+1} + c_{i+1}^{k+1} + F_i^k = 0, \quad k \geq 0. \quad (1.10)$$

Начальные значения известны: $c_i^0 = \varphi(x_i)$. Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в форме

$$c_i^k = \alpha_i c_{i+1}^k + \beta_i + \gamma_i c_0^k, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad k \geq 1. \quad (1.11)$$

Прогоночные коэффициенты при $i = 2, \dots, N-1$:

$$\alpha_i = [q_{k-1} - \alpha_{i-1}]^{-1}, \quad \beta_i = \alpha_i[\beta_{i-1} + F_i^{k-1}], \quad \gamma_i = \gamma_{i-1}\alpha_i.$$

Записав соотношение (1.10) на k -ом слое ($k+1 \rightarrow k \rightarrow k-1$) для $i = 1$, получаем начальные коэффициенты $\alpha_1 = \gamma_1 = 1/q_{k-1}$, $\beta_1 = F_1^{k-1}/q_{k-1}$.

В граничном узле справедливо $c_x(t_k, \ell) \approx [c_{N-2}^k - 4c_{N-1}^k + 3c_N^k]/2h$ с погрешностью аппроксимации $O(h^2)$. Из краевого условия

$$b_k[c_N^k]^2 = D_k[-c_{N-2}^k + 4c_{N-1}^k - 3c_N^k](2h)^{-1} \quad (b_k \equiv b(t_k), \quad D_k \equiv D(t_k)),$$

подставляя значения c_{N-2}^k и c_{N-1}^k из соотношения (1.11), получаем квадратное уравнение для переменной $z_N = c_N^k$, $k \geq 1$:

$$\begin{aligned} \frac{2hb_k}{D_k} z_N^2 + \left(3 + \alpha_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4)\right) z_N + \\ + \left(\gamma_{N-2} + \gamma_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4)\right) c_0^k + \left(\beta_{N-2} + \beta_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4)\right) = 0. \end{aligned}$$

В силу симметрии φ граничные концентрации равны, поэтому решение ищем при условии $c_0^k = c_N^k$. Запишем уравнение для z_N компактно:

$$\begin{aligned} 2hb_k D_k^{-1} z_N^2 + (G + H) z_N + B = 0, \quad G \equiv 3 + \alpha_{N-1} \zeta, \\ H \equiv \gamma_{N-2} + \gamma_{N-1} \zeta, \quad B \equiv \beta_{N-2} + \beta_{N-1} \zeta, \quad \zeta \equiv \alpha_{N-2} - 4. \end{aligned}$$

Покажем, что при достаточно малых шагах по времени τ корни уравнения имеют разный знак ($B < 0$). Действительно, из соотношений $\alpha_1 = 1/q_{k-1}$, $q_{k-1} = 2 + 2h^2/(a_k \tau)$, $\alpha_i = 1/(q_{k-1} - \alpha_{i-1})$, $i = 2, \dots, N-1$, следует $\alpha_i > \alpha_{i-1}$ и $\alpha_i \in (0, 1)$. При $\tau < h^2/a_k$ имеем $\alpha_i \in (1/3, 1)$, $q_{k-1} > 4$,

$$\beta_1 = F_1^{k-1}(q_{k-1})^{-1} > 0, \quad F_i^{k-1} > 0, \quad \beta_i = \alpha_i(\beta_{i-1} + F_i^{k-1}) > 0,$$

$$B = \beta_{N-2} + \beta_{N-1}(\alpha_{N-2} - 4) < \beta_{N-2} - 3\beta_{N-1} =$$

$$= \beta_{N-2} - 3[\alpha_{N-1}(\beta_{N-2} + F_{N-1}^{k-1})] < -F_{N-1}^{k-1}.$$

Таким образом, на k -ом слое в соответствии с соотношением (1.11) вычисляем наборы коэффициентов α , β , γ . Значения концентрации в граничных узлах определяем, решая квадратное уравнение для $c_N^k = c_0^k > 0$. Обратным ходом прогонки находим приближения в остальных узлах слоя. Точность вычислений контролируется материальным балансом:

$$\int_0^\ell \varphi(x) dx = \int_0^\ell c(t, x) dx + 2 \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad J(t) = b(t)c_{0,\ell}^2(t).$$

Помимо этого проводился контрольный расчет по другой разностной схеме: на k -ом слое по времени сначала в двух внутренних узлах находились приближенные значения $\tilde{c}_1^k, \tilde{c}_2^k$ ($\tilde{c}_{N-2}^k, \tilde{c}_{N-1}^k$) по явной схеме (чтобы аппроксимировать граничные градиенты), затем выполнялась стандартная прогонка по слою. Вместо \tilde{c}_j^k можно использовать новые полученные значения. Вычисления повторяются итерационно до установления. В целях тестирования алгоритма параметрической идентификации рассматривался следующий широкий диапазон параметров модели: $D: 10^{-10} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $b: 10^{-25} - 10^{-10} \text{ cm}^4/\text{s}$; $\bar{c}: 10^{16} - 10^{18} \text{ 1/cm}^3$; $\ell: 10^{-2} - 10^{-1} \text{ cm}$; $D_0: 10^{-4} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$; $E_D: 10 - 60 \text{ kJ/mole}$; $b_0: 10^{-15} - 10^{-4} \text{ cm}^4/\text{s}$; $E_b: 50 - 120 \text{ kJ/mole}$. Плотность термодесорбции обычно представляют в зависимости от времени или текущей температуры при монотонном нагреве (рис. 1.1, 1.2).

Из-за разброса порядков величин проводилось масштабирование:

$$x = \ell z, \quad z \in [0, 1], \quad u = c/\bar{c}, \quad u_t = \hat{D}u_{zz}, \quad \hat{D}u_z|_{0,1} = \pm b u_{0,1}^2 \equiv \pm \hat{J},$$

$$\hat{D} = D/\ell^2, \quad \hat{b} = b\bar{c}/\ell, \quad u(0, z) = 1 - \hat{A}[z - 0.5]^2, \quad \hat{A} = A\ell^2/\bar{c}.$$

С ростом энергии активации поведение плотности десорбции $J(t)$ качественно меняется. Но, например, в диапазоне $E_b > 70$ десорбционный поток практически одинаковый, лимитирующим фактором является диффузия. При этом модель вырождается: $c_{0,\ell} = 0$, $J = Dc_x|_0 = -Dc_x|_\ell$.

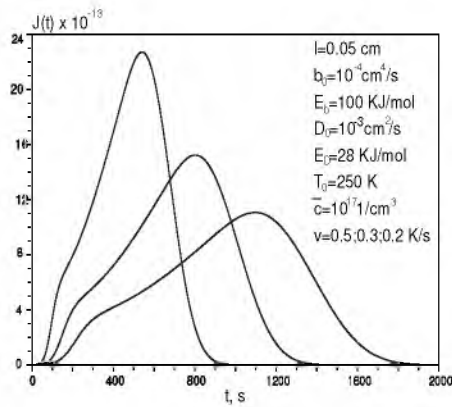


Рис. 1.1. ТДС-пик: (t, J) .

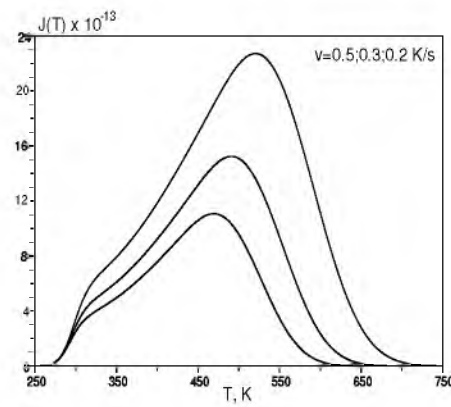


Рис. 1.2. ТДС-спектр: (T, J) .

Применение функции Грина. После того как численно получена функция $J(t) = b(t)c_{0,\ell}^2(t)$, рассмотрим линейную краевую задачу:

$$c_t = D(t)c_{xx}, \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad Dc_x(t, 0) = J(t), \quad Dc_x(t, \ell) = -J(t).$$

Представим концентрацию $c_0(t)$ с помощью функции Грина (см. § 1.2):

$$c_0(t) = \bar{c} - \frac{2}{\ell} \int_0^t J(\tau) d\tau - A\ell \left[\frac{\ell}{12} + \frac{4}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \exp \left\{ -\mu_n \gamma(t, 0) \right\} \right] - \\ - \frac{4}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t \exp \left\{ -\mu_n \gamma(t, \tau) \right\} J(\tau) d\tau, \quad \gamma(t, \tau) \equiv \int_{\tau}^t D(s) ds, \quad \mu_n \equiv \left(\frac{n\pi}{\ell_0} \right)^2.$$

Заменяем в квадратной скобке экспоненту на $[\exp\{-\mu_n \gamma(t, 0)\} - 1] + 1$:

$$c_0(t) = \varphi(0) - \frac{2}{\ell} \int_0^t J(\tau) d\tau + 4A \sum_{n=1}^{\infty} \nu_n(t) - \frac{4}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} J_n(t), \quad A \equiv A_0, \\ \nu_n(t) \equiv \frac{1 - \exp \left\{ -\mu_n \gamma(t, 0) \right\}}{\mu_n}, \quad J_n(t) \equiv \int_0^t \exp \left\{ -\mu_n \gamma(t, \tau) \right\} J(\tau) d\tau.$$

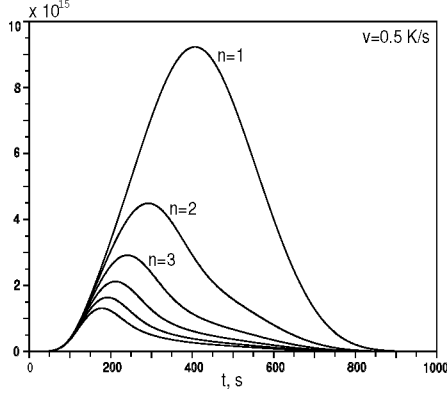
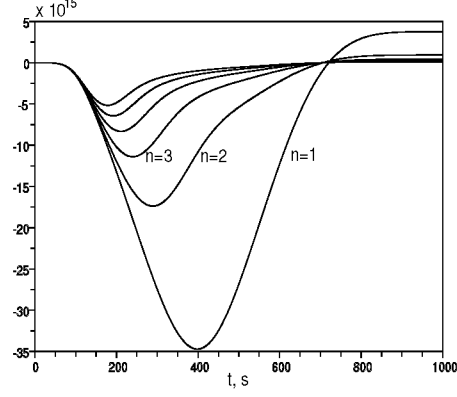
Начальные данные: $\nu_n(0) = J_n(0) = 0$, $J(0) = D(T_0)A\ell$,

$$D\varphi'(0) = b\varphi^2(0) \Rightarrow A = 8\ell^{-3} \left[Db^{-1} - \sqrt{Db^{-1}(Db^{-1} + \bar{c}\ell)} + 0.5\bar{c}\ell \right] \Big|_{T_0}.$$

Интегралы $J_n(t)$ удобно вычислять интегрированием линейного дифференциального уравнения (с нормировкой J_{\max}): $\dot{J}_n = -\mu_n D J_n + J$, $J_n(0) = 0$. Значения $J_{n+1}(t)$ ($t > t_0 > 0$) существенно меньше $J_n(t)$. При численной реализации ряды заменялись частичными суммами:

$$c_0(t) \approx S_0(t) \equiv \varphi(0) - \frac{2}{\ell} \int_0^t J(\tau) d\tau + 4A \sum_{n=1}^{N_1} \nu_n(t) - \frac{4}{\ell} \sum_{n=1}^{N_2} J_n(t).$$

При некоторых $\{N_1, N_2\}$ могут появляться значения $S_0(\hat{t}) < 0$. Из физических соображений корректируем аппроксимацию граничной концентрации: $S_0(\hat{t}) = 0$. Вычислительные эксперименты показали, что для соизмеримости остатков рядов N_2 должно быть в 5–6 раз больше N_1 . В указанном диапазоне параметров модели обычно достаточно $N_1 = 5, 6$. Подчеркнем: нас интересует не установление при $t \gg 1$ (тогда достаточно нескольких членов рядов), а «срединный» участок $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ как наиболее информативный для обратной задачи. Сравнение графиков $c_0(t)$ с разностным

Рис. 1.3. Функции $J_n(t)$.Рис. 1.4. Функции $A\nu_n - J_n/\ell$.

аналогом показывает, что функция Грина может быть эффективно использована для оценки параметров нелинейной модели. Характерный вид вспомогательных функций приведен на рис. 1.3–1.4 ($\ell = 10^{-2}$, $D_0 = 5 \times 10^{-3}$, $E_D = 15$, $b_0 = 10^{-4}$, $E_b = 100$, $T_0 = 300$, $v = 2$, $\bar{c} = 10^{18}$, $N_1 = 6$, $N_2 = 30$).

Параболическое приближение. Экспериментальные погрешности при определении плотности десорбции $J(t)$ могут достигать нескольких десятков процентов. К тому же, при $\ell \sim$ «нано», когда в объеме, по-видимому, уже неадекватно уравнение диффузии, параболическая аппроксимация может оказаться не столь уж грубой. Полагаем

$$c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad \ell = 2\ell_0, \quad B(0) = \bar{c}, \quad A, B > 0.$$

Функцию $A(t)$ отличаем от $A \equiv A_0 = \text{const}$ в $\varphi(x)$ по контексту.

Из краевого условия $D(T)c_x(t, 0) = b(T)c^2(t, 0)$ получаем выражения

$$B(t) = \sqrt{D(T)\ell A(t)b^{-1}(T)} + A(t)\ell_0^2, \quad T = T(t),$$

$$B(0) = \bar{c} = \sqrt{D(T_0)\ell A(0)b^{-1}(T_0)} + A(0)\ell_0^2, \quad T_0 = T(0).$$

Отсюда однозначно определяется начальное значение $A(0) = A_0 > 0$:

$$A(0) = 4\ell^{-2}[\bar{c} + 2\ell^{-1}D(T_0)b^{-1}(T_0)(1 - \sqrt{\bar{c}\ell b(T_0)D^{-1}(T_0)} + 1)].$$

Имеем движущуюся параболу $\tilde{c}(t, x) = \sqrt{D(T)\ell A b^{-1}(T)} - A(t)x(x - \ell)$.

Подчиним указанное приближение материальному балансу:

$$\int_0^\ell \tilde{c}(0, x) dx - 2 \int_0^t b(T(\tau)) \tilde{c}^2(\tau, 0) d\tau = \int_0^\ell \tilde{c}(t, x) dx.$$

Уравнение для функционального параметра $A(t)$ получаем дифференцированием по t баланса с учетом граничного условия:

$$\dot{A}(t) = 3A(t) \frac{\dot{b}b^{-1} - \dot{D}D^{-1} - 4\sqrt{A(t)Db\ell^{-1}}}{3 + \ell\sqrt{A(t)b\ell D^{-1}}}, \quad T = T(t). \quad (1.12)$$

При линейном нагреве $\dot{b}(t)/b(t) - \dot{D}(t)/D(t) = v(E_b - E_D)/[RT^2]$.

На рис. 1.5 показаны профили концентрации $u = c/\bar{c}$, полученные разностным методом и с помощью параболической аппроксимации. Отличия, разумеется, есть, но они всё меньше с уменьшением толщины ℓ , а вычислительные затраты на параболическое приближение незначительны.

Влияние дефектов. Рассмотрим задачу ТДС-дегазации с учетом обратимого захвата водорода равномерно распределенными дефектами:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_2 z, \quad \frac{\partial z}{\partial t} = a_1 c - a_2 z, \quad t > 0, \quad x \in (0, \ell),$$

$$c(0, x) = \varphi(x), \quad z(0, x) = \psi(x) \equiv \varphi(x)a_1 a_2^{-1} \quad (T = \bar{T}), \quad x \in [0, \ell],$$

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 = bc_0^2, \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell = -bc_\ell^2, \quad c_0(t) \equiv c(t, 0), \quad c_\ell(t) \equiv c(t, \ell).$$

Здесь $z(t, x)$ — концентрация захваченного водорода, a_i — коэффициенты обратимого захвата ($[a_i] = 1/\text{с}$). Считаем, что a_i в пределах ТДС-пика слабо зависят от T : $a_i = \text{const} > 0$. Изменения для случая аррениусовских зависимостей $a_i(T)$ не принципиальны. Рассмотрим схему с весами:

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{k+1} - c_i^k}{\tau} &= (1 - \sigma)D(\xi_k) \frac{c_{i+1}^k - 2c_i^k + c_{i-1}^k}{h^2} + \sigma D(\xi_k) \frac{c_{i+1}^{k+1} - 2c_i^{k+1} + c_{i-1}^{k+1}}{h^2} \\ &\quad - (1 - \sigma)(a_1 c_i^k - a_2 z_i^k) - \sigma(a_1 c_i^{k+1} - a_2 z_i^{k+1}), \end{aligned}$$

$$\frac{z_i^{k+1} - z_i^k}{\tau} = (1 - \sigma)(a_1 c_i^k - a_2 z_i^k) + \sigma(a_1 c_i^{k+1} - a_2 z_i^{k+1}), \quad \xi_k \in [t_k, t_{k+1}].$$

Выразим z_i^{k+1} из второго уравнения и подставим в первое. Полагая

$$\sigma = 0.5, \quad \xi_k = t_k + 0.5\tau, \quad s = 2h^2\tau^{-1}, \quad q_k = 2 + \frac{s}{D(\xi_k)} \left[1 + \frac{a_1}{a_2 + 2\tau^{-1}} \right],$$

$$F_i^k = c_{i+1}^k + \left[\frac{s}{D(\xi_k)} \left[1 - \frac{a_1}{a_2 + 2\tau^{-1}} \right] - 2 \right] c_i^k + c_{i-1}^k + \frac{s}{D(\xi_k)} \cdot \frac{2a_2 z_i^k}{a_2 + 2\tau^{-1}},$$

получим

$$c_{i-1}^{k+1} - q_k c_i^{k+1} + c_{i+1}^{k+1} + F_i^k = 0, \quad k \geq 0. \quad (1.13)$$

Это равенство с точностью до обозначений совпадает с (1.10). Задача свелась к исследованной с некоторым дополнением: на k -ом слое по времени после нахождения приближенных значений концентрации во всех узлах добавляется определение концентрации в ловушках:

$$z_i^k = [a_2 + 2\tau^{-1}]^{-1} [a_1(c_i^{k-1} + c_i^k) - (a_2 - 2\tau^{-1})z_i^{k-1}].$$

Вычисления контролируем условием материального баланса:

$$\int_0^\ell [\varphi(x) + \psi(x)] dx = \int_0^\ell [c(t, x) + z(t, x)] dx + 2 \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad J = bc_{0,\ell}^2.$$

На рис. 1.6 показано влияние дефектов на плотность десорбции при значениях $\ell = 0.01$, $b_0 = 10^{-4}$, $E_D = 28$, $T_0 = 300$, $v = 0.5$, $\bar{c} = 10^{17}$ (график плотности потока десорбции без учета дефектов изображен пунктиром).

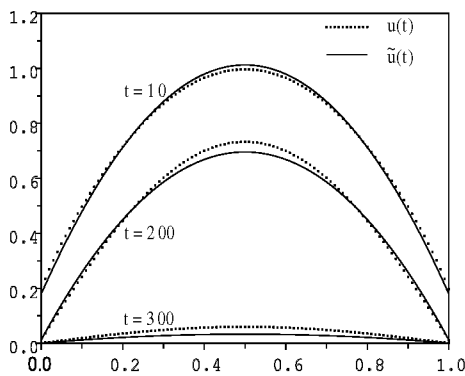


Рис. 1.5. Концентрации u и \tilde{u} .

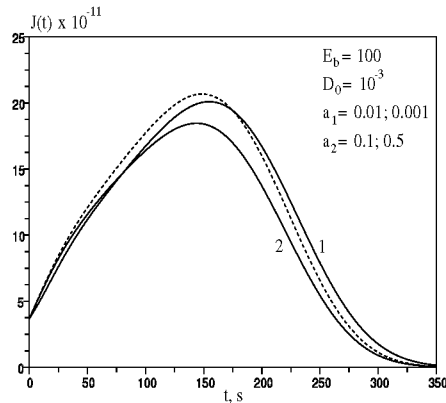


Рис. 1.6. Влияние дефектов.

Идентификация при постоянной температуре. ТДС-дегазация проводится при температуре насыщения ($T(t) = \bar{T} = \text{const}$). Значения $D = D(\bar{T})$, $b = b(\bar{T})$ постоянны. Выразим с помощью функции Грина граничную концентрацию $c_0(t)$, которая определяет плотность десорбции $J(t) = bc_0^2(t)$

(более подробно технические выкладки приведены в разделе 1.2):

$$\begin{aligned}\frac{c_0}{\bar{c}} &= 1 - N(t; x_1) - A_1 \frac{2}{t_*} \int_0^t K_0\left(\frac{t-\tau}{x_1 t_*}\right) \frac{J(\tau)}{J_{\max}} d\tau, \\ N &\equiv \frac{A\ell^2}{\bar{c}} \left[\frac{1}{12} + \frac{1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{4\pi^2 n^2 t}{x_1 t_*}\right\} \right], \\ x_1 &\equiv \frac{\ell^2}{Dt_*}, \quad A_1 \equiv \frac{J_{\max} t_*}{\ell \bar{c}}, \quad A_2 \equiv \frac{J(0) t_*}{\ell \bar{c}} = \frac{A\ell^2}{x_1 \bar{c}}.\end{aligned}$$

Функция $K_0(s) \equiv 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-4\pi^2 n^2 s\}$ не определена в нуле, поэтому сначала следует почленно вычислять интегралы, а затем суммировать.

Для параметрической идентификации используем соотношение

$$\sqrt{J(t)} \equiv I(t) = \sqrt{b} c_0(t), \quad x_2 \equiv \frac{I_{\max}}{\bar{c} \sqrt{b}} \Rightarrow x_2 \frac{I(t)}{I_{\max}} = \frac{c_0(t)}{\bar{c}},$$

которое в более подробной записи принимает вид

$$F(t; x_1, x_2) \equiv x_2 \frac{I(t)}{I_{\max}} + N(t; x_1) + A_1 \frac{2}{t_*} \int_0^t K_0\left(\frac{t-\tau}{x_1 t_*}\right) \frac{J(\tau)}{J_{\max}} d\tau - 1 = 0.$$

Здесь $x_1 = \ell^2/(Dt_*)$, $x_2 = I_{\max}/(\bar{c}\sqrt{b})$, $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$. Считаем равновесную концентрацию $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T})$ известной. Из материального баланса (десорбция идет с двух поверхностей) находим величину $A \equiv A_0 > 0$:

$$\int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv S_*, \quad \ell = 2\ell_0 \Rightarrow \bar{c}\ell_0 - 3^{-1}A\ell_0^3 = S_*.$$

Далее из согласования граничного условия с начальным выражаем b :

$$D\varphi_x(0) = b\varphi^2(0), \quad DA\ell = b[\bar{c} - A\ell_0^2]^2 \Rightarrow b = b(D).$$

Подставляя в уравнение $F(t; x_1, x_2) = 0$ связь $x_2 = x_2(x_1) \sim \sqrt{x_1}$ и удерживая конечное число членов ряда, получаем приближение $f(t; x_1) = 0$. С учетом погрешностей приходим к скалярной задаче $\|f\|_{L_2[t_1, t_2]} \rightarrow \min$ по x_1 , которая решается численно. На рис. 1.7 представлены результаты решения этой задачи для различных N_1, N_2 (графики подписаны в порядке убывания точки пересечения с осью ординат). Параметры прямой задачи: $\ell = 10^{-2}$, $b_0 = 10^{-4}$, $E_b = 100$, $D_0 = 5 \times 10^{-3}$, $E_D = 15$, $\bar{T} = 300$, $\bar{c} = 10^{18}$. Заметим, что сначала с ростом N_1 невязка уменьшается, но затем сказывается погрешность возрастающего объема вычислений. Независимо

от этого точность решения обратной задачи растет. Начальное приближение коэффициента диффузии берем из $J(0) = D\varphi'(0) = DA\ell$.

Сопряженные уравнения. В § 1.2 для $\varphi(x) = \bar{c}$ получено уравнение

$$f(x_1, x_2) \equiv \bar{\sigma} \bar{X} A_1 \varkappa(x_1) \sqrt{x_1} + \bar{\sigma}^2 \bar{Y} x_2 - 1 = 0, \quad (1.14)$$

$$\sigma^2 = \frac{\bar{\sigma}^2}{Dt_*}, \quad A_1 = \frac{J_{\max} t_*}{\ell \bar{c}}, \quad \varkappa(x_1) = \frac{\exp\{\bar{\sigma} \sqrt{x_1}\} + 1}{\exp\{\bar{\sigma} \sqrt{x_1}\} - 1}.$$

В случае $\varphi(x) = \bar{c} - A(x - \ell_0)^2$ в левой части добавится слагаемое

$$M \equiv \frac{A}{4\bar{c}\sigma^2} [\ell^2 \sigma^2 - 4\varkappa \ell \sigma + 8] = \frac{A_2}{4\bar{\sigma}^2} [x_1 \bar{\sigma}^2 - 4\varkappa(x_1) \sqrt{x_1} + 8].$$

Согласование краевых условий дает зависимость $b = b(D)$:

$$D\varphi'(0) = b\varphi^2(0), \quad \sqrt{DA\ell} = \sqrt{b}[\bar{c} - A\ell_0^2] \Rightarrow x_2 = x_2(x_1).$$

В уравнении (1.14) с добавкой M в левой части и заменой $x_2(x_1)$ остается переменная x_1 . Скалярное уравнение по x_1 решается численно. Начальное приближение x_1^0 находим из соотношения $DA\ell = J(0)$. На рис. 1.8 показаны корни уравнения $\Phi(x_1) \equiv f(x_1, x_2(x_1)) + M(x_1) = 0$ для значений $\ell = 10^{-2}$, $b_0 = 10^{-4}$, $E_b = 100$, $D_0 = 5 \times 10^{-3}$, $E_D = 15$, $\bar{T} = 300$, $\bar{c} = 10^{18}$.

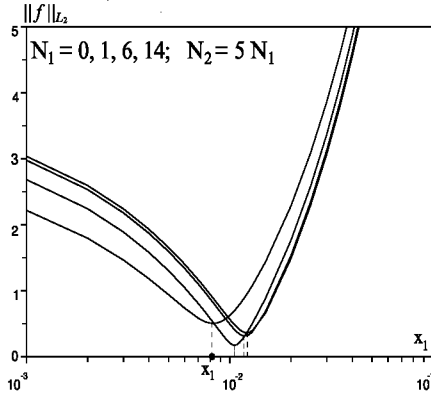


Рис. 1.7. L_2 -невязка $f \approx F = 0$.

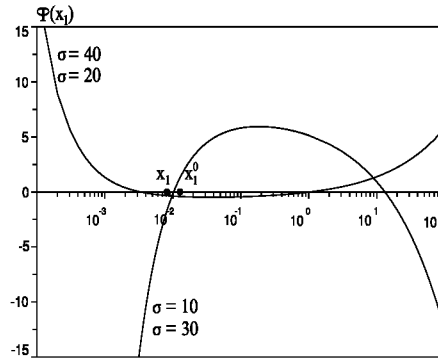
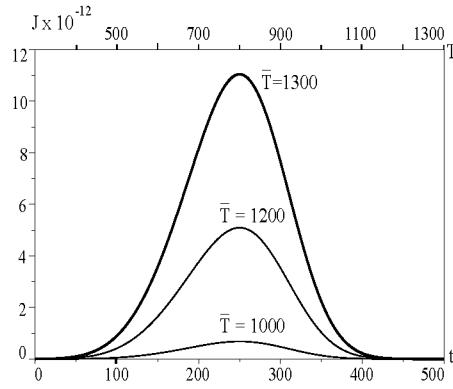
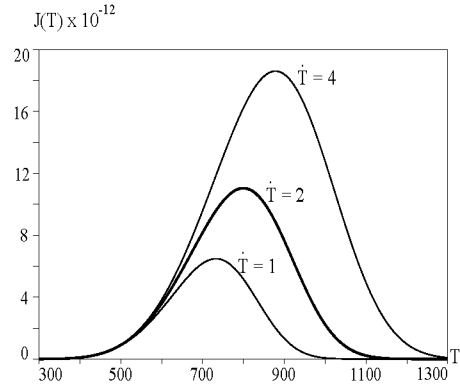


Рис. 1.8. Корни $f + M = 0$.

Идентификация при линейном нагреве. Рассмотрим краевую задачу

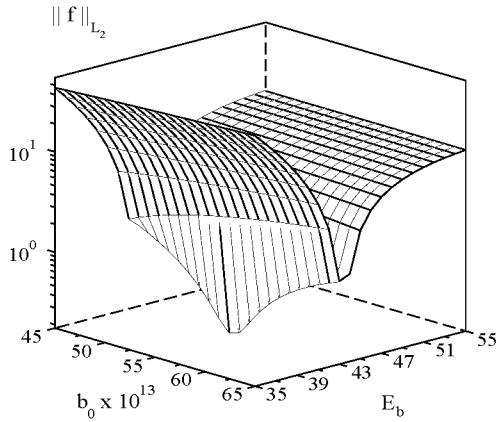
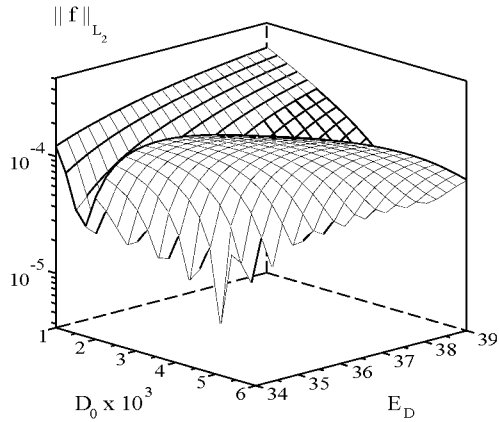
$$c_t = D(t)c_{xx}, \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad D(t)c_x(t, 0) = b(t)c_0^2, \quad D(t)c_x(t, \ell) = -b(t)c_\ell^2.$$

Здесь, как обычно, используем сокращенные обозначения $D(t) \equiv D(T(t))$, $b(t) \equiv b(T(t))$. Нагрев пластины считаем линейным: $T(t) = T_0 + vt$, $v > 0$. Начальное распределение растворенного атомарного водорода считаем параболическим: $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$, $A > 0$, $\ell_0 = \ell/2$. Для численного моделирования воспользуемся данными по вольфраму, являющемуся одним из конструкционных материалов [68]: $\bar{c} = 5.084 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ ($\bar{T} = 1300 \text{ K}$), $T_0 = 300 \text{ K}$, $\dot{T} = 2 \text{ K/s}$, $t_* = 500 \text{ s}$, $\ell = 0.1 \text{ cm}$, $b_0 = 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^4/\text{s}$, $E_b = 39.559 \text{ kJ/mole}$, $D_0 = 4.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $E_D = 37.629 \text{ kJ/mole}$. Зависимости плотности термодесорбции J от температуры начального насыщения водородом и скорости нагрева представлены на рис. 1.9, 1.10.

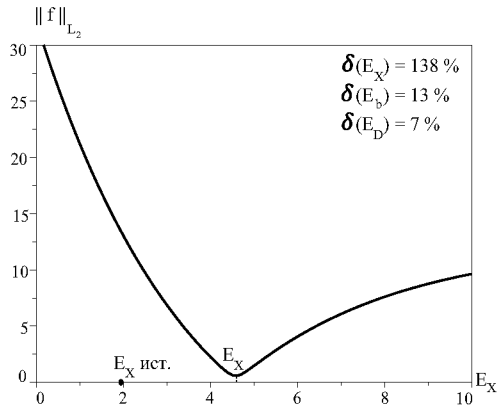
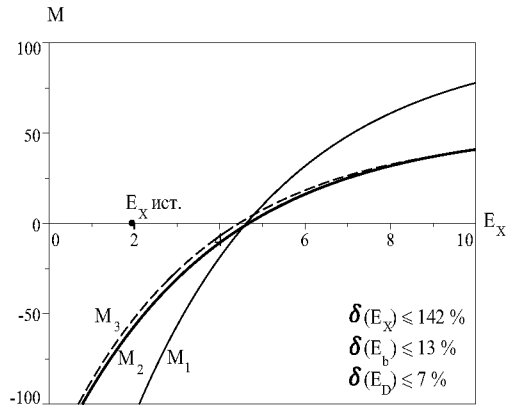
Рис. 1.9. Зависимость $J(t)$ от \bar{T} .Рис. 1.10. Зависимость $J(T)$ от \dot{T} .

Для оценки значений предэкспонент и энергий активации диффузии и десорбции использовались метод наименьших квадратов (МНК) и метод моментов (ММ) применительно к уравнению (1.9) ($f = 0$), в которое подставлены: выражения X , Y ; аррениусовские зависимости $D(T)$, $b(T)$; $T(t) = T_0 + vt$; выражение $D_0 = D_0(b_0, E_D, E_b)$ из соотношения (1.7). На рис. 1.11, 1.12 показано, что задача $\|f\|_{L_2} \rightarrow \min$ ($L_2 = L_2[t_1, t_2]$, $t_1 = 50 \text{ s}$, $t_2 = 450 \text{ s}$) хорошо обусловлена по каждому из коэффициентов b , D (один из них фиксировался равным «истинному» значению). При этом дополнительное соотношение (1.7) не учитывалось при построении поверхности на рис. 1.12, но для рис. 1.11 оказалось необходимым его использование, иначе отсутствует экстремум в физически оправданном диапазоне.

Более подробно остановимся на уравнении $f(t; Z_0, E_X, E_Y) = 0$, полученном после подстановки в (1.9) выражений X , Y и D_0 в соответствии с формулой (1.7). «Истинные» значения параметров: $Z_0^* = 0.119$,

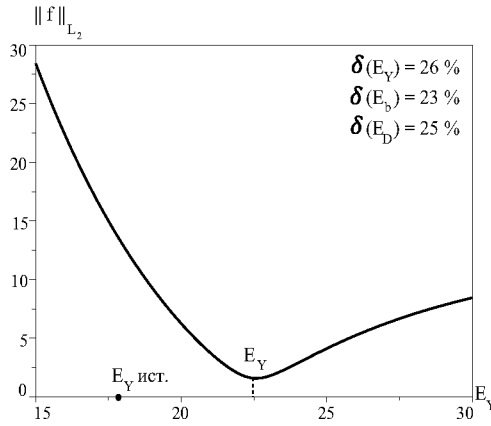
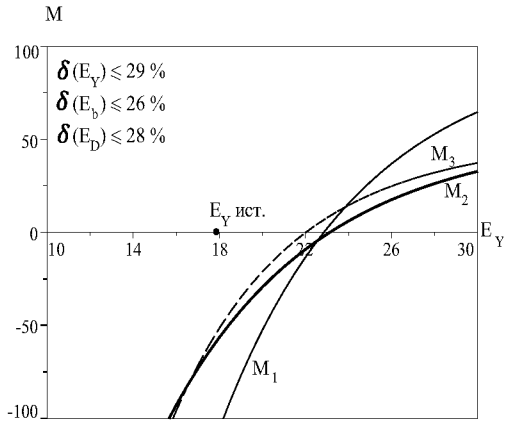
Рис. 1.11. Экстремум по b .Рис. 1.12. Экстремум по D .

$E_X^* = 1.929$, $E_X^* = 17.849$. На рис. 1.13, 1.15 варьируется лишь один из параметров E_X , E_Y . Решение задачи $\|f\|_{L_2} \rightarrow \min$ по Z_0 дает относительную погрешность $\delta(Z_0) = |Z_0 - Z_0^*|/Z_0^* = 0.52$. Это приводит в соответствии с формулой $Z_0 = Z_0(b_0)$ к $\delta(b_0) = 0.77$ и $\delta(D_0) = 1.17$ в силу соотношения (1.7). Постоянство значений E_X , E_Y означает постоянство E_D , E_b .

Рис. 1.13. МНК. Поиск E_X .Рис. 1.14. ММ. Поиск E_X .

Обратимся к методу моментов. Обозначим

$$M_i = M_i(Z_0, E_X, E_Y) = \int_{t_1}^{t_2} \Psi_i(t) f(t; Z_0, E_X, E_Y) dt.$$

Рис. 1.15. МНК. Поиск E_Y .Рис. 1.16. ММ. Поиск E_Y .

Ограничимся функциями $\Psi_1(t) = t/t_*$, $\Psi_2(t) = t^2/t_*^2$, $\Psi_3(t) = t_*/t$, $t_1 = 50$, $t_2 = 450$ ($t_* = 500$). Эксперименты показали, что использование метода моментов дает точность в среднем такую же, как и метод наименьших квадратов (см. рис. 1.14, 1.16). Применение параболического приближения позволило решить обратную задачу для исходной распределенной модели с погрешностями 152%, 20%, 30%, 7% для b_0 , E_b , D_0 , E_D соответственно. Имеем в виду, что это общая погрешность, включающая погрешность численного решения прямой задачи моделирования термодесорбции $J(t)$.

Подчеркнем, что параболическое приближение является грубым для исходной краевой задачи. Его задача — «попасть в порядки» оцениваемых коэффициентов b , D . Значения предэкспоненты b_0 определяется заметно хуже, что объясняется его малым абсолютным значением (коэффициент при квадрате концентрации). Можно было бы перейти к двойной точности вычислений на всех этапах моделирования, но это излишне при зашумленных входных данных обратной задачи. Начальные приближения энергий активации E_b , E_D в диапазоне нескольких десятков кДж/моль можно указать из физико-химических соображений. Приближение $b_0(Z_0)$ берем в силу

$$J(0) = b(T_0)c_{0,\ell}^2(0) = b_0 \exp\{-E_b/[RT_0]\}[\bar{c} - A\ell_0^2]^2.$$

Именно как начальное приближение, поскольку в ТДС-эксперименте значение плотности термодесорбции $J(0)$ известно с большой погрешностью.

Далее переходим к локальному уточнению оценок b_0 , E_b , D_0 , E_D в соответствии с исходной распределенной моделью. При этом учитываем, что искомым независимых переменных 3 вследствие $D_0/b_0 = f_0(E_b - E_D)$.

Методом сопряженных уравнений для $\psi(t, x) = \beta(t) \exp\{\sigma x\}$ получаем:

$$\beta(t) = \exp\{\sigma^2 \gamma(t_*, t)\}, \quad \gamma\{t, \tau\} \equiv \int_{\tau}^t D(s) ds \quad (\beta(t_*) = 1),$$

$$F(\sigma) \equiv \kappa \sigma X + \sigma^2 Y + \beta(0) \sigma^{-2} \{2A - \sigma^2 (\bar{c} - A[\ell_0^2 - \ell \kappa \sigma^{-1}])\} = 0, \quad (1.15)$$

$$X \equiv \int_0^{t_*} \beta(t) J(t) dt, \quad Y \equiv \int_0^{t_*} \beta(t) D(t) \sqrt{b^{-1}(t) J(t)} dt, \quad \kappa \equiv \frac{\exp \sigma \ell + 1}{\exp \sigma \ell - 1}.$$

Имеем семейство уравнений. Выбирая значения $\sigma = 8, 9, 10, 11$ ($\sigma \ell \sim 1$) и решая численно систему уравнений, получаем общую относительную погрешность (вместе с прямой задачей) определения энергий активаций менее 0.1% (их влияние на кинетику очень велико). Предэкспоненты оцениваются менее точно (b_0 : 8%, D_0 : 1.7%).

На рис. 1.17, 1.18 представлены поверхности $G = F^2(9) + F^2(11)$ при фиксированных «истинных» $b = b^*$ и $D = D^*$ соответственно. Видно, что для коэффициента десорбции важно найти хорошее начальное приближение. На рис. 1.19—1.22 кривым 1, 2, 3 соответствуют $\sigma = 8, 9, 10$ (указано максимальное значение относительной погрешности). Один параметр варьируем, остальные подставляем «истинные». Уравнение $F = 0$ хорошо обусловлено по каждому из параметров модели. Таким образом, последовательное применение представленных этапов параметрической идентификации позволило восстановить параметры модели с относительной погрешностью, которая с запасом «поглощается» точностью ТДС-эксперимента.

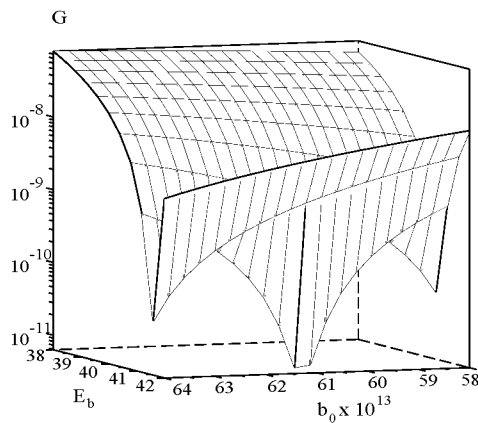


Рис. 1.17. Экстремум $G(b)$.

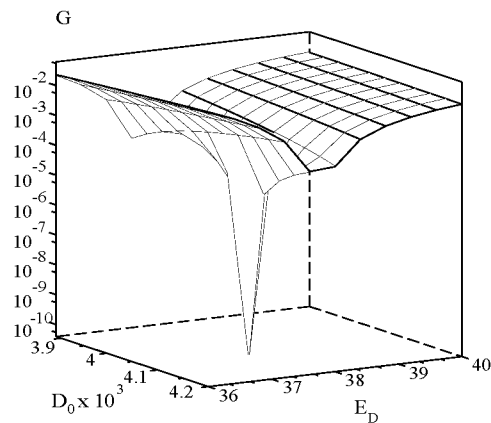
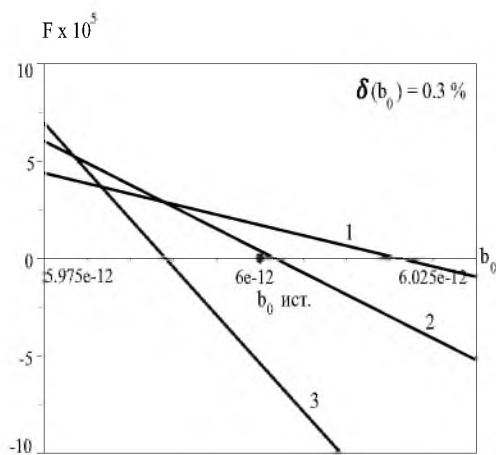
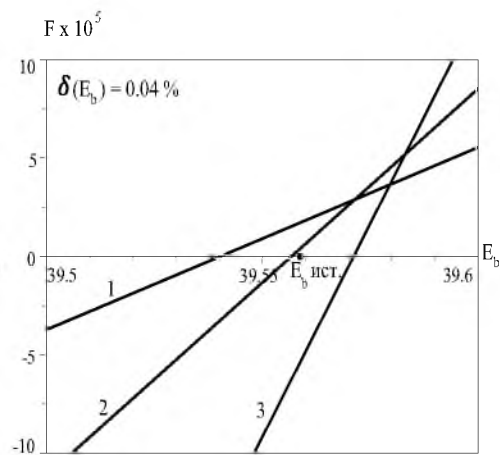
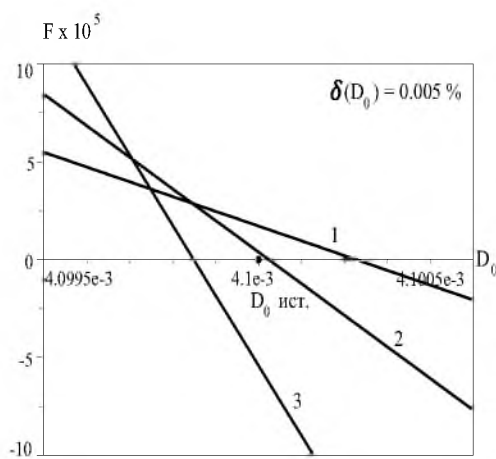
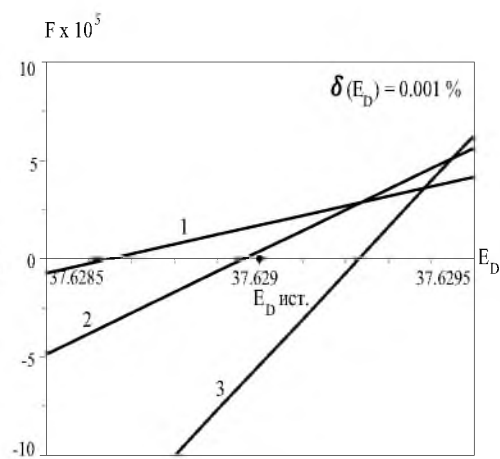


Рис. 1.18. Экстремум $G(D)$.

Рис. 1.19. Вариация b_0 .Рис. 1.20. Вариация E_b .Рис. 1.21. Вариация D_0 .Рис. 1.22. Вариация E_D .

1.4. Функции Грина и уравнения Риккати

Перейдем к ТДС-модели с динамическими граничными условиями:

$$\begin{aligned}c_t(t, x) &= D(t)c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \\c_0(t) &= c_\ell(t) = gq(t), \quad \dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0).\end{aligned}$$

Как следствие выполняется $c(t, x) = c(t, \ell - x)$, $c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell)$. Параметр локального равновесия поверхности и объема g считаем постоянным. Он получается из баланса $k^+(T)c_{0,\ell}(t) - k^-(T)q_{0,\ell}(t) = \pm D(T)c_x|_{x=0,\ell}$ в случае изотропности поверхности и относительной малости правой части: $g = k^-/k^+$, $E_{k^-} \approx E_{k^+}$, $c|_{x=0,\ell} = c_{0,\ell}(t) = gq_{0,\ell}(t)$. Вследствие симметрии $q_0 = q_\ell = q$, $J = bq^2$ ($[b] = \text{см}^2/\text{с}$). Считаем $\varphi(x) = \bar{c} = g\bar{q}$. Равномерное начальное распределение растворенного водорода уже не противоречит граничному условию $\dot{q} = -bq^2 + Dc_x(t, 0)$ при $t \rightarrow +0$.

Изложим несколько подходов к решению обратной задачи параметрической идентификации. Для этого сначала в компактной форме подытожим представленный выше материал для модели с объемной десорбцией, в которой $J(t) = b(t)c_{0,\ell}^2(t) = \pm D(t)c_x|_{0,\ell}$ ($[b] = \text{см}^4/\text{с}$).

Считая потенциально функцию $J(t)$ известной, переходим к линейной краевой задаче. Здесь два аналогичных варианта: фиксируем для уравнения диффузии граничные условия I рода $c_{0,\ell}(t) = I(t)/\sqrt{b(t)}$, $I \equiv \sqrt{J}$, или II рода $\pm D(t)c_x|_{0,\ell} = J(t)$. Для определенности остановимся на втором варианте. Линейность краевой задачи позволяет найти явное представление решения $c(t, x)$ (а значит и интересующих нас концентраций $c_{0,\ell}(t)$) через соответствующую функцию Грина. Следует, конечно, иметь в виду, что «явность» формулы условна при наличии символа бесконечной суммы. Полученное таким способом формальное выражение $c_{0,\ell}(t; D, b, J(\cdot))$ подставляем в уравнение измерений $I(t) = \sqrt{b(t)}c_{0,\ell}(t)$, $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$. Здесь уже $J(t)$ является конкретной входной информацией. Явное уравнение $F(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0$ (тождество по t) используем для оценки коэффициентов диффузии и десорбции. А именно, заменяем ряд частичной суммой, применяем методы моментов (для получения уравнений $f(D_0, E_D, b_0, E_b) = 0$) и наименьших квадратов $\|F\|_{L_2[t_1, t_2]} \rightarrow \min$.

Заметим, что можно расширить возможности для решения обратной задачи, добавив несколько иной вариант линеаризации исходной нелинейной модели: следуя схеме «предиктор-корректор», достаточно представить квадрат граничных концентраций $c_{0,\ell}^2(t)$ в форме $c_{0,\ell}(t)I(t)/\sqrt{b(t)}$.

Метод сопряженных уравнений дает дополнительное («независимое») семейство уравнений для оцениваемых параметров. При этом входные данные являются аргументом помехоустойчивых интегральных операторов.

Для достаточно тонких мембран, когда основное внимание уделяем моделированию поверхностных процессов и возможно более грубое описание распределения концентрации в объеме, работоспособно параболическое приближение $\tilde{c}(t, x) \approx c(t, x)$. При этом переходим от распределенной модели к ОДУ, что существенно упрощает численное решение обратной задачи с точностью, «соизмеримой» с точностью ТДС-эксперимента. Эффективной представляется комбинация методов оценивания, чтобы избежать плохой обусловленности системы однотипных уравнений.

Адаптируем изложенное для динамических граничных условий.

Условие начального насыщения и общий баланс имеют вид

$$\mu s(\bar{T})\bar{p} = b(\bar{T})[\bar{c}g^{-1}]^2, \quad \bar{c}\ell + 2\bar{q} = \bar{c}[\ell + 2g^{-1}] = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau.$$

Для оценки s_0 , E_s необходимо как минимум два эксперимента при известных значениях b , g . Основная проблема — определение D_0 , E_D , b_0 , E_b , g .

Применение функции Грина II рода. Использование функции Грина для линейной краевой задачи II рода, как это делалось для модели с объемной десорбцией, остается без принципиальных изменений. Следует только в преобразованном времени вместо \tilde{J} использовать функцию \tilde{G} :

$$c_x(t, 0) = \tilde{G}(t) \equiv \dot{q}(t) + J(t)D^{-1}(t), \quad t = t'.$$

В исходном времени производная $\dot{q}(t)$ выражается через $b(t)$, $J(t)$, $\dot{J}(t)$ в силу определения $J = bq^2$. Но дифференцирование экспериментальных данных некорректно с вычислительной точки зрения. Для граничной объемной концентрации $c_0(t) = c_\ell(t)$ справедливо представление

$$c_0(t) = g\sqrt{b^{-1}J} = \bar{c} - \int_0^t \{\dot{q}(\tau) + J(\tau)\}K(\gamma(t, \tau)) d\tau, \quad \ell = 2\ell_0,$$

$$\mu_n = \left(\frac{n\pi}{\ell_0}\right)^2, \quad \gamma(t, \tau) = \int_\tau^t D(s) ds, \quad K(s) = \frac{1}{\ell_0} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-\mu_n s\}\right].$$

Ограничимся частичной суммой ряда и слагаемые с $\dot{q}(\tau)$ преобразуем по частям (именно в такой последовательности, иначе появится расходящийся ряд). В правой части после преобразований заменяем $q(t)$ на выражение $\sqrt{J(t)/b(t)}$, $q(0) = \bar{c}/g$. Интегралы можно подсчитывать как решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Далее для оценки величин g , D_0 , E_D , b_0 , E_b применяем методы моментов и наименьших квадратов. Если температура постоянна ($T = \bar{T}$), то $D, b = \text{const}$, $\gamma(t, \tau) = (t - \tau)D$.

Уточнение для параболического распределения $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$ следующее (при $t = t'$ в выкладках формально заменяем \tilde{J} на \tilde{G}):

$$\begin{aligned}\tilde{G}(0)|_{t'} &= [\dot{q}(0) + J(0)]D^{-1}(0)|_t = D(0)A\ell D^{-1}(0) = A\ell, \\ c_0(t) &= g\sqrt{b^{-1}J} = \bar{c} - A\ell \left[\frac{\ell}{12} + \frac{4}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \exp \{ -\mu_n \gamma(t, 0) \} \right] - \\ &- \int_0^t K(\gamma(t, \tau))(\dot{q}(\tau) + J(\tau))d\tau, \quad gq(0) = c_0(0) = \varphi(0).\end{aligned}$$

Сопряженные уравнения. Приведем соотношения метода сопряженных уравнений для равномерного варианта $\varphi(x) = \bar{c}$. На решениях уравнения $\psi_t = -D\psi_{xx}$ получаем аналог соотношения (1.1):

$$\begin{aligned}0 &= \int_0^\ell \psi(t_*, x)c(t_*, x)dx - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x)dx + \\ &+ \int_0^{t_*} (\dot{q} + J)[\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)]dt + \int_0^{t_*} c_0 D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0}^\ell dt.\end{aligned}\quad (1.16)$$

Выберем $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$, $\beta(t) = \exp \{ -\sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \}$. Тогда первым слагаемым можно пренебречь в силу $\psi \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$ с ростом t . Слагаемое, содержащее \dot{q} , следует проинтегрировать по частям с учетом $\dot{\beta} = -D\sigma^2\beta$. Начальная концентрация $\bar{c} = g\bar{q}$ ($q(0) = \bar{q}$) находится с точностью до неизвестного пока параметра $z = g\ell$ из материального баланса

$$\bar{c}\ell + 2\bar{q} = \bar{c}\ell[z + 2]z^{-1} = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv S_*.$$

После элементарных преобразований соотношение (1.16) примет вид

$$f \equiv \sigma\ell\kappa X + [\sigma\ell\kappa + z]\sigma^2 Y - S_* \frac{z + \sigma\ell}{z + 2} = 0, \quad (1.17)$$

$$X \equiv \int_0^{t_*} \beta J dt, \quad Y \equiv \int_0^{t_*} \beta D \sqrt{b^{-1}J} dt, \quad \kappa \equiv \frac{\exp \sigma\ell + 1}{\exp \sigma\ell - 1}.$$

Уравнение $f = 0$ целесообразно нормировать величиной $J_{\max} t_*$:

$$\begin{aligned}f &\equiv \sigma\ell \bar{X} + [\sigma\ell\kappa + z] \bar{Y} + \frac{z + \sigma\ell}{z + 2} \bar{S}_* = 0, \quad \bar{S}_* \equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{J(t)}{J_{\max}} dt, \\ \bar{X} &\equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{J(t)}{J_{\max}} \beta(t; D) dt, \quad \bar{Y} \equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{\sigma^2 D(t)}{\sqrt{b(t)J_{\max}}} \frac{I(t)}{I_{\max}} \beta(t; D) dt.\end{aligned}$$

В случае ТДС-эксперимента с постоянной температурой $T(t) = \bar{T}$ можно сделать интегралы независимыми от оцениваемых параметров $D(\bar{T})$, $b(\bar{T})$ подстановкой $\sigma^2 = \bar{\sigma}^2/Dt_*$. В общем случае удобно фиксировать характерное значение энергии активации E_* и представлять $\exp\{-E/RT\}$ в форме степени $u^\nu(t)$, где $u(t) \equiv \exp\{-E_*/RT\}$, $\nu = E/E_*$, $T = T(t)$.

Как минимум для оценивания пяти параметров D_0 , E_D , b_0 , E_b , g по уравнениям $f = 0$ при обработке данных одного эксперимента следует взять три значения σ , а другого эксперимента — два. Вместо варьирования σ лучше дополнительно использовать $f'_\sigma = 0$. Коэффициент g исключается, если известна равновесная растворимость \bar{c} . К тому же есть еще параметры s_0 и E_s , для определения которых два эксперимента — минимум (без учета ошибок измерений). Поэтому целесообразно сначала экспериментальные данные обработать по модели с объемной десорбцией и зафиксировать полученные оценки D_0 , E_D . Теперь уже в трех экспериментах можно в уравнениях (1.17) фиксировать только по одному значению σ . Имеем также в виду, что при отсутствии информации об абсолютных значениях потока $J(t)$ и подстановке $J(t) = \theta p(t)$ появится дополнительная переменная θ .

Рассмотрим сопряженные функции $\psi(t, x) = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\cos \sigma x$).

Аналогично выводу (1.17) конкретизируем уравнение (1.16):

$$f \equiv \Psi + X \sin \sigma \ell + Y[g\sigma \cos \sigma \ell - g\sigma - \sigma^2 \sin \sigma \ell] - \\ - \bar{c} \sigma^{-1}[1 - \cos \sigma \ell] + g^{-1}[c_0(t_*)\beta(t_*) - \bar{c}] \sin \sigma \ell = 0,$$

$$f \equiv \Psi + X[1 + \cos \sigma \ell] - Y[g\sigma + \sigma^2 + \sigma^2 \cos \sigma \ell] - \\ - \bar{c} \sigma^{-1} \sin \sigma \ell + g^{-1}[1 + \cos \sigma \ell][c_0(t_*)\beta(t_*) - \bar{c}] = 0,$$

$$\Psi = \int_0^\ell \psi(t_*, x)c(t_*, x) dx, \quad \bar{c} \ell \frac{z+2}{z} = S_*, \quad z = g\ell.$$

Если брать $\sigma \ell = 2\pi$ для \sin и $\sigma \ell = \pi$ для \cos , то $\Psi = 0$, но уравнения вырождаются. В общем случае для аппроксимации интеграла Ψ (с учетом экспоненциального роста $\beta(t)$ при таком выборе сопряженных функций) следует найти хорошее приближение $c(t_*, x)$, $x \in [0, \ell]$. Выберем параболу:

$$c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad A(t), B(t) > 0.$$

Для начала остановимся на случае $\dot{q} \ll J$. Из материального баланса и граничного условия получаем соотношения

$$S_* - 2 \int_0^t J d\tau = \int_0^\ell \tilde{c}(t, x) dx + 2q(t) = B\ell - A \frac{\ell^3}{12} + 2g^{-1}[B - A\ell_0^2],$$

$$D(t)\tilde{c}_x(t, 0) = \ell D(t)A(t) = b(t)g^{-2}[B(t) - A(t)\ell_0^2]^2.$$

Первое уравнение линейное по переменным A и B , а второе приводит к квадратному уравнению относительно $\sqrt{A} > 0$ с положительным дискриминантом и корнями разных знаков. Можно ограничиться и линейными уравнениями, если в силу соотношения $J = bq^2$ заменить последнее слагаемое первого уравнения на $2\sqrt{J/b}$, а правую часть второго на J .

В общем случае, когда накопление на поверхности существенно, уравнение материального баланса оставим, а граничное условие запишем в форме

$$\ell D(t)A(t) = J(t) + g^{-1}[\dot{B}(t) - \dot{A}(t)\ell_0^2], \quad A(0) = 0, \quad B(0) = \bar{c}.$$

Дифференцируя по t баланс и подставляя выражение $\dot{B} = \dot{B}(\dot{A})$ в граничное условие, получаем линейное дифференциальное уравнение для $A(t)$. Следовательно, получаем явные выражения $B = B(t; D, g)$, $A = A(t; D, g)$. Далее либо сразу подставляем аппроксимацию $c(t_*, x) \approx \tilde{c}(t_*, x)$ в уравнение $f = 0$, либо воспринимаем параболическую модель самостоятельно и оцениваем коэффициенты модели D , b , g из соотношения

$$q(t) = \sqrt{J(t)b^{-1}(t)} = g^{-1}[B(t) - A(t)\ell_0^2], \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Стараясь максимально уменьшить размерность обратной задачи, фиксируем приближения $\tilde{D}_0 \approx D_0$, $\tilde{E}_D \approx E_D$ по модели с объемной десорбцией. Тогда выражение для $\tilde{c}(t, x)$ будет содержать g , b_0 , E_b и $f = f(g, b_0, E_b)$.

Наконец, для отрезка $[0, \ell_0]$ укажем, как использовать аналог (1.16):

$$\begin{aligned} f \equiv & \int_0^{\ell_0} (\psi \tilde{c})|_{t_*} dx - \bar{c} \int_0^{\ell_0} \psi(0, x) dx + \int_0^{t_*} J(t) \psi(t, 0) dt + \\ & + q(t)[\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)]|_0^{t_*} + \int_0^{t_*} D \left[\left(\tilde{c} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{\ell_0} - gq \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0} \right] dt - \\ & - \int_0^{t_*} q(t)[\dot{\psi}(t, 0) + \dot{\psi}(t, \ell)] dt, \quad \psi(t, x) = \beta(t)\gamma(x), \quad q(t) = \sqrt{b^{-1}J}. \end{aligned}$$

Для параболического начального распределения растворенного водорода $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$ вместо $\bar{c}\psi(0, x)$ следует интегрировать функцию $\varphi(x)\psi(0, x)$ по $x \in [0, \ell_0]$. Константа $A > 0$ (отличаем ее от $A(t)$) уточняется, например, условием мягкого старта $\dot{q}(0) = 0$: $D(0)\varphi'(0) = b(0)\varphi^2(0)/g^2$.

Интегро-дифференциальное уравнение Риккати. Рассмотрим модель ТДС-дегазации с динамическими граничными условиями:

$$\begin{aligned} c_t &= D(t)c_{xx}, \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad c_0(t) = c_\ell(t) = gq(t), \\ \dot{q}(t) &= R(t) - b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0), \quad R(t) \equiv \mu s(t)p(t), \\ p(t) &= \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} d\tau, \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t). \end{aligned}$$

Функцию $R = R(t)$ (ресорбцию) отличаем от универсальной газовой постоянной R по контексту. Начальные данные симметричны ($\varphi(x) = \varphi(x - \ell)$), $g = \text{const}$. Для определенности считаем $\varphi(x) = \bar{c} = \text{const}$, поправку для варианта $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - \ell_0]^2$, $A \equiv A_0 > 0$, $\ell = 2\ell_0$, укажем позже. Константа A при известной равновесной концентрации насыщения водородом \bar{c} определяется по итогам дегазации. Для обратной задачи параметрической идентификации входными данными являются функции времени $p(t)$ и $J(t)$.

Сделаем замену времени $t' = \int_0^t D ds$ (оставив прежнее обозначение t):

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_0(t) = c_\ell(t) = gq(t), \quad (1.18)$$

$$c_x(t, 0) = -c_x(t, \ell) = \dot{q}(t) + [J(t) - R(t)]D^{-1}(t). \quad (1.19)$$

Считаем $q(t)$ функциональным параметром, а уравнение (1.19) — дополнительным соотношением к линейной краевой задаче (1.18). Сделаем замену, приводящую граничные условия к однородным:

$$\hat{c}(t, x) = c(t, x) - gq(t), \quad \hat{c}_t(t, x) = \hat{c}_{xx}(t, x) + f(t),$$

$$f(t) = -g\dot{q}(t), \quad \hat{c}(0, x) = \hat{\varphi}(x) = 0, \quad \hat{c}(t, 0) = \hat{c}(t, \ell) = 0.$$

Запишем решение с помощью функции Грина [56, гл. 2]:

$$\hat{c}(t, x) = \int_0^\ell G_1(x, \xi, t) \hat{\varphi}(\xi) d\xi + \int_0^t \int_0^\ell G_1(x, \xi, t - \tau) f(\tau) d\xi d\tau,$$

$$G_1(x, \xi, t) = \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} t \right\} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \sin \frac{n\pi \xi}{\ell}.$$

В динамические граничные условия входит производная $\hat{c}_x(t, 0)$:

$$\hat{c}_x(t, 0) = -\frac{4g}{\ell} \int_0^t \dot{q}(\tau) \sum' \exp \left\{ \frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} (\tau - t) \right\} d\tau, \quad \sum' \equiv \sum_{n=1,3,5,\dots}.$$

При $\tau = t$ ряд расходится, так что подразумевается почленное интегрирование. В исходном времени $c_x(t, 0) = \hat{c}_x(t, 0) = c_x(t, \ell) = \hat{c}_x(t, \ell)$,

$$c_x(t, 0) = -\frac{4g}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds \right\} d\tau.$$

Окончательно динамическое граничное условие запишется в форме

$$\dot{q}(t) = R(t) - b(t)q^2(t) - \frac{4gD(t)}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds \right\} d\tau. \quad (1.20)$$

Аналогично рассматривается вариант квадратичного начального распределения атомов водорода $\varphi(x)$ ($q(0) = g^{-1}\varphi(0)$, $\tilde{\varphi}(x) = -A[x - \ell_0]^2 + A\ell_0^2$).

Полученное уравнение (1.20) с квадратичной нелинейностью (которая входит и в функцию $R(t)$ при «расшифровке» $p(t)$) будем классифицировать как интегро-дифференциальное уравнение Риккати нейтрального типа. Уравнение эквивалентно исходной краевой задаче в том смысле, что решение $q(t)$ однозначно определяет решение $c(t, x)$. Аналогия с функционально-дифференциальными уравнениями нейтрального типа [81] связана с тем, что избавиться от производной \dot{q} в правой части интегрированием по частям нельзя, так как появится расходящийся ряд. В порядке аппроксимации можно ограничиться конечной суммой и воспользоваться интегрированием по частям. Нас интересует отрезок времени $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$, соответствующий выраженному пику термодесорбции (измерения при $t \approx 0, t_*$ малоинформативны). Чтобы не оперировать большим числом слагаемых целесообразна «склейка» частичных сумм двух разложений (1.3). При этом от интегралов можно избавиться введением новых переменных, переходя к системе уравнений. Для мощной вакуумной системы десорбцией пренебрегают ($R(t) = 0$), что упрощает уравнение. Уравнениям Риккати посвящена обширная литература (см. монографию [25]).

Параболическое приближение. Для тонких мембран в качестве приближения распределения объемной концентрации примем

$$c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2, \quad 2\ell_0 = \ell, \quad B(0) = \bar{c};$$

$$\varphi(x) = \bar{c} \Rightarrow A(0) = 0; \quad \varphi(x) = \bar{c} - A_0(x - \ell_0)^2 \Rightarrow A(0) = A_0.$$

Связь поверхностной и объемной концентраций в форме условия быстрого растворения $gq(t) = \tilde{c}(t, 0)$ и материальный баланс

$$q_0 + \int_0^{\ell_0} \varphi(x) dx = q(t) + \int_0^{\ell_0} \tilde{c}(t, x) dx + \int_0^t J(\tau) d\tau$$

дают представление функций $A(t)$, $B(t)$ через функцию $q(t)$. Подставляя далее вместо $c_x(t, 0)$ выражение $\tilde{c}_x(t, 0)$ в исходное динамическое граничное условие, получаем искомую аппроксимацию — обыкновенное дифференциальное уравнение типа Риккати для поверхностной концентрации $q(t)$.

Для обратной задачи оценки параметров модели ТДС-дегазации имеем скалярное уравнение для поверхностной концентрации $q(t)$ и уравнение измерений $I(t) = \sqrt{b(t)}q(t)$ («фазовое состояние» известно с точностью до неизвестных априори параметров десорбции b_0, E_b). При использовании метода моментов интегрируем произведение $M(t)\dot{q}(t)$ по частям с последующей подстановкой выражения $q(t) = I(t)/\sqrt{b(t)}$ (или $q = \sqrt{\theta p}/\sqrt{b}$).

Оценка поверхностных параметров. Пусть в ТДС-эксперименте известна равновесная растворимость ($\bar{c} = k(T)\sqrt{p}$, $T = \bar{T}$ — температура насыщения); температурная зависимость $D(T)$ (D_0, E_D); начальное насыщение равномерное ($\varphi(x) = \bar{c}$); нагрев относительно медленный и практически равномерный ($T(t) = T_0 + vt$). Поверхность конструкционного материала модифицирована (примеси, окислы, напыление, шероховатость...). Требуется оценить коэффициенты прилипания s , десорбции b ($J = bq^2$) и локального равновесия g . С точки зрения обратной задачи нас интересуют численные зависимости $s(T)$, $b(T)$, $g(T)$. Их физическая интерпретация зависит от выделенных стадий взаимодействия водорода с твердым телом. Считаем s, b, g обобщенными интегральными показателями переноса — эффективными коэффициентами (ад)сорбции, рекомбинации и растворения. В изотропном приближении полагаем $g = \text{const}$, $T \in [T^-, T^+]$.

В рамках модели динамического взаимодействия поверхности и объема

$$\mu s \bar{p} = bq^2 = bg^{-2} \bar{c}^2 \Rightarrow \bar{c} = gb^{-1/2} \sqrt{\mu s} \sqrt{p} \quad (T = \bar{T}).$$

Зная зависимости $k(T)$, $b(T)$ и значение g , находим $s(T)$. Коэффициент g оценивается материальным балансом дегазации

$$\bar{\ell} + 2\bar{q} = \bar{c}\ell[1 + 2(g\ell)^{-1}] = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau$$

(это может потребовать высокой точности определения $J(t)$) или непосредственно по известным данным \bar{c} , \bar{q} (например, \bar{q} соответствует монослою). Остается оценить коэффициент десорбции $b(T)$. Ресорбцией пренебрегаем.

Ограничимся в уравнении (1.20) первым слагаемым суммы Σ' :

$$\dot{q}(t) = -\frac{4gD(t)}{\ell\alpha(t)} \int_0^t \dot{q}(\tau)\alpha(\tau) d\tau - J(t), \quad \alpha(t) \equiv \exp \left\{ \frac{\pi^2}{\ell^2} \int_0^t D(s) ds \right\}.$$

Домножая уравнение на $\alpha(t)$, получаем линейное уравнение

$$\dot{\gamma}(t) = -\frac{4gD(t)}{\ell} \gamma(t) - \alpha(t)J(t), \quad \gamma(t) \equiv \int_0^t \dot{q}(\tau)\alpha(\tau) d\tau.$$

Интегрируя с учетом $\gamma(0) = 0$, последовательно находим функции времени

$$\gamma(t), \dot{\gamma}(t), \dot{q}(t) = \alpha^{-1}(t)\dot{\gamma}(t), \quad q(t) = -\int_t^{t_*} \alpha^{-1}(\tau)\dot{\gamma}(\tau) d\tau \equiv f(t) \quad (q(t_*) \approx 0).$$

Подставляя выражение $q(t) = f(t)$ в соотношение $J(t) = b(t)q^2(t)$, имеем

$$\Lambda(t) \equiv \ln \{J(t)f^{-2}(t)\} = \ln b_0 - \nu 10^4 [RT(t)]^{-1} \quad (10^4 \nu = E_b), \quad t \in [t_1, t_2].$$

В координатах $\{T^{-1}, \Lambda\}$ ($\{T, T\Lambda\}$) это отрезок прямой, по пересечениям которой с осями координат вычисляются оценки значений b_0, E_b .

Укажем следующий шаг процедуры итерационного уточнения. Фиксируя функцию $\gamma_1(t) \equiv \gamma(t)$, учтем второе слагаемое в $\sum' (n^2 = 9)$:

$$\dot{q}(t) = -\frac{4gD(t)}{\ell\alpha(t)}\gamma_1(t) - \frac{4gD(t)}{\ell}\alpha^{-n^2}(t)\int_0^t \dot{q}(\tau)\alpha^{n^2}(\tau) d\tau - J(t).$$

Обозначая интеграл через $\gamma_2(t)$, приходим к линейному уравнению $\dot{\gamma}_2 = -4gD\ell^{-1}\gamma_2 - \dots$ и соответствующему уточнению $q(t) = f_2(t)$.

2. ТДС-ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДЛЯ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕМБРАН

Если трудно изготовить прочную пластину, то исследуемый материал напыляют (когда это возможно) на подложку. Самостоятельная задача — покрытия, в том числе и защитные от водородной коррозии. В обратных задачах будем учитывать лишь основные параметры (лимитирующие факторы) и ограничимся первым приближением. В окрестности такого решения можно «подключать» второстепенные процессы, минимизируя локальными алгоритмами невязку экспериментальных и модельных кривых.

2.1. Объемная десорбция

Примем для слоев модель $c_t = D(t)c_{xx}$, $u_t = D_*(t)u_{xx}$,

$$D(t)c_x(t, 0) = b(t)c_0^2(t), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad x \in [0, L],$$

$$D_*(t)u_x(t, \ell) = -b_*(t)u_\ell^2(t), \quad u(0, x) = \bar{u}, \quad x \in [0, \ell].$$

Используем два начала отсчета по толщине, т. е. значение $x = L$ для первого слоя соответствует началу ($x = 0$) второго слоя. Решение понимаем либо как обобщенное, либо полагаем, что на границах начальные концентрации $c_0(0) = c(0, 0)$, $u_\ell(0) = u(0, \ell)$ чуть ниже равновесных \bar{c} , \bar{u} . В интегральных соотношениях это несущественно. Схема метода ТДС прежняя: равновесное насыщение при $p = \bar{p}$, $T = \bar{T}$, затем охлаждение, вакуумирование и медленный нагрев ($T(t) = T_0 + vt$). Условия таковы, что теплопередача значительно быстрее массопереноса. Параметры второго слоя помечаем звездочкой. Если возникает еще один индекс, то * перемещаем вверх.

Для полноты модели необходимо добавить условия сопряжения:

$$Dc_x(t, L) = D_*u_x(t, 0), \quad k(t)c(t, L) - k_*(t)u(t, 0) = -Dc_x(t, L).$$

Первое уравнение означает отсутствие накопления водорода на стыке слоев, второе является балансом потоков. Коэффициенты скоростей обмена между слоями атомами водорода также аррениусовские по температуре, $k(t) \equiv k(T(t))$, $k_*(t) \equiv k_*(T(t))$. Начнем с простейшего варианта: процессы обмена на стыке существенно быстрее диффузионного отвода и имеет место локальное квазиравновесие концентраций. Тогда имеем соотношения

$$Dc_x(t, L) = D_*u_x(t, 0), \quad c(t, L) = \gamma u(t, 0), \quad \gamma \equiv k_*k^{-1}.$$

В рассматриваемом диапазоне температуры $T \in [T^-, T^+]$ (давления насыщения \bar{p} относительно малы) считаем контактную поверхность динамически изотропной в смысле $E_k \approx E_k^*$, т.е. в процессе дегазации $\gamma = \text{const}$. Равновесные концентрации и коэффициент $\gamma = \bar{c}/\bar{u}$ считаем известными, как и характеристики водородопроницаемости подложки D , b , s . Уровни \bar{c} , \bar{u} определяются парой \bar{T} , \bar{p} . Значение γ не является независимым:

$$\mu s \bar{p} = b \bar{c}^2, \quad \mu s_* \bar{p} = b_* \bar{u}^2 \Rightarrow \gamma \equiv k_*k^{-1} = \sqrt{sb_*b^{-1}s_*^{-1}}, \quad T = \bar{T}.$$

Условие $\gamma = \text{const}$ влечет $sb_*/s_*b = \text{const}$, т.е. $E_s^* - E_b^* = E_s - E_b$: предположение о динамической изотропности на стыке дает соотношение между параметрами поверхностных процессов. Следующее возможное упрощение: коэффициенты s , s_* слабо зависят от температуры, их при $T \in [T^-, T^+]$ также можно считать константами (формально $E_s \approx 0$, $E_s^* \approx 0$). Тогда $E_b \approx E_b^*$. Это частный случай общей задачи. Даже в таких грубых упрощениях неизвестными остаются пять параметров k_0^* , E_k^* , D_0^* , E_D^* , b_0^* .

Если существенна температурная зависимость $\gamma = \gamma(T)$, то нетрудно внести изменения в выкладки ниже. Равновесные концентрации \bar{c} , \bar{u} , соответствующие начальному насыщению при $p = \bar{p}$, $T = \bar{T}$, известны. В принципе можно все параметры считать неизвестными и дальнейшее воспринимать лишь как технику вывода уравнений, связывающих в недифференциальной форме оцениваемые параметры с экспериментальными данными.

Итак, в сформулированном приближении имеем нелинейную краевую задачу с условием локального квазиравновесия на стыке слоев:

$$\begin{aligned} c_t &= Dc_{xx}, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad Dc_x(t, 0) = bc_0^2, \quad Dc_x(t, L) = D_*u_x(t, 0), \\ c_L(t) &= \gamma u_0(t), \quad u_t = D_*u_{xx}, \quad u(0, x) = \bar{u}, \quad D_*u_x(t, \ell) = -b_*u_\ell^2. \end{aligned}$$

Краевые условия не согласованы при $t \rightarrow +0$ в классическом смысле. Поэтому при идентификации будут использоваться интегральные соотношения (уменьшение $c_0(0)$, $u_\ell(0)$ незначительно). Для уточнения за начальные можно взять не равномерные распределения, а параболические.

Квазистационарная аппроксимация. Начальные концентрации водорода $c(0, x) = \varphi(x)$, $u(0, x) = \varphi_*(x)$ не фиксируем (равномерное распределение является интегральным приближением). Если $c_t \approx 0$, $u_t \approx 0$ в относительном масштабе, то полагаем, что $c(t, x)$, $u(t, x)$ имеют вид квазистационаров — линейных функций по x с медленно меняющимися во времени коэффициентами. Итак, ищем при $t \geq 0$ концентрации в форме

$$\begin{aligned}\tilde{c}(t, x) &= B(t) + A(t)(x - L), \quad x \in [0, L], \quad A > 0, \quad \tilde{c}(t, L) = B(t), \\ \tilde{u}(t, x) &= B_*(t) - A_*(t)x, \quad x \in [0, \ell], \quad A_* > 0, \quad \tilde{u}(t, 0) = B_*(t).\end{aligned}$$

От условия «склейки» потоков $Dc_x(t, L) = D_*u_x(t, 0)$ отказываемся, пренебрегая диффузионным перетоком атомов водорода из слоя в слой. Искомыми являются функции времени $A(t)$, $B(t)$, $A_*(t)$, $B_*(t)$. Физические параметры (аррениусовские коэффициенты диффузии и десорбции) формально считаем заданными до тех пор, пока не ставится обратная задача.

Локальное равновесие $\tilde{c}(t, L) = \gamma \tilde{u}(t, 0)$ влечет равенство $B = \gamma B_*$. Граничные условия $D\tilde{c}_x(t, 0) = b\tilde{c}_0^2$, $D_*\tilde{u}_x(t, \ell) = -b_*\tilde{u}_\ell^2$ принимают вид

$$D(t)A = b(t)[B - AL]^2, \quad D_*(t)A_* = b_*(t)[B_* - A_*\ell]^2.$$

В начальный момент времени выполняется $B(0) = \bar{c}$, $B_*(0) = \bar{u}$. Это позволяет найти величины $A(0)$ и $A_*(0)$, решая относительно \sqrt{A} , $\sqrt{A_*}$ квадратные уравнения с корнями разных знаков. Получаем явные выражения для начальных распределений $\tilde{c}(0, x)$, $\tilde{u}(0, x)$. Кроме того, из первого уравнения находим выражение $B = B(A)$, а затем из второго

$$A_* = A_*(B_*) = A_*(\gamma^{-1}B) = A_*(A).$$

Разумеется, $A_*(B_*)$, $A_*(A)$ — разные функциональные зависимости. В скобках указываем аргумент, через который выражается A_* .

Недостающее уравнение для A найдем из материального баланса:

$$\begin{aligned}\int_0^L \tilde{c}(0, x) dx + \int_0^\ell \tilde{u}(0, x) dx - 2 \int_0^t J d\tau &= \int_0^L \tilde{c}(t, x) dx + \int_0^\ell \tilde{u}(t, x) dx = \\ &= B(t)L - A(t)\frac{L^2}{2} + B_*(t)\ell - A_*(t)\frac{\ell^2}{2}, \quad J(t) \equiv \frac{J_0 + J_\ell}{2},\end{aligned}$$

где $J_0(t)$, $J_\ell(t)$ — плотности десорбции с соответствующих сторон (условно левой и правой) двухслойной пластины. Следует подставить выражения $B_* = \gamma^{-1}B$, $B = B(A)$, $A_* = A_*(A)$ и продифференцировать по t с учетом

$$2J(t) = J_0(t) + J_\ell(t) = b(t)\tilde{c}_0^2 + b_*(t)\tilde{u}_\ell^2 = D(t)A + D_*(t)A_*(A).$$

В итоге получим уравнение $\dot{A} = f(A)$ с начальными данными $A(0)$. Интегрируя его численно при заданных параметрах модели, получаем $A(t)$. Далее экспериментальную плотность десорбции $J(t)$ аппроксимируем модельной, варьируя D, b, D_*, b_* (или только D_*, b_* , когда D, b известны).

С учетом отсутствия значимого перетока атомов H между слоями, проще ограничиться «односторонним» материальным балансом:

$$\int_0^L \tilde{c}(0, x) dx - \int_0^t J_0(\tau) d\tau = \int_0^L \tilde{c}(t, x) dx \Rightarrow \frac{dA}{dt} \cdot \frac{L^2}{2} - \frac{dB(A)}{dt} - DA = 0.$$

Отметим, что при фиксированных коэффициентах модели D, b, D_*, b_* можно добиться совпадения модельной и экспериментальной десорбции. Для этого в общий материальный баланс подставляем выражения $\tilde{c}(0, x)$, $\tilde{u}(0, x)$ и экспериментальный поток $J(t)$. Тогда левая часть — известная функция параметров модели и времени. Подстановка зависимостей $B(A)$, $B_* = \gamma^{-1}B(A)$, $A_*(A)$ дает алгебраическое уравнение для $A(t)$.

Замечание 1. Предположение о локальном квазиравновесии на стыке диктует определенные экспериментальные ограничения: не должно быть «перекосов» в дегазации слоев. По-видимому, следует ориентироваться при выборе толщин слоев L, ℓ на сравнимость по порядкам безразмерных комбинаций лимитирующих параметров: $L^2 D/b \sim \ell^2 D_*/b_*$.

Остановимся на соизмеримости дегазации. Перейдем в каждой краевой задаче к безразмерным переменным $\vartheta, z, \hat{c} = c/\bar{c}, \hat{u} = u/\bar{u}$:

$$\begin{aligned} L^2 \vartheta &= \int_0^t D d\tau, \quad x = Lz, \quad \ell^2 \vartheta = \int_0^t D_* d\tau, \quad x = \ell z, \\ \frac{\partial \hat{c}}{\partial \vartheta} &= \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial z^2}, \quad z \in [0, 1], \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial z} \Big|_0 = \frac{Lb\bar{c}}{D} \hat{c}_0^2, \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial z} \Big|_1 = 0, \\ \frac{\partial \hat{u}}{\partial \vartheta} &= \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial z^2}, \quad z \in [0, 1], \quad \frac{\partial \hat{u}}{\partial z} \Big|_0 = 0, \quad \frac{\partial \hat{u}}{\partial z} \Big|_1 = -\frac{\ell b_* \bar{u}}{D_*} \hat{u}_\ell^2. \end{aligned}$$

Подчеркнем, что для каждого слоя — свое характерное время, определяемое коэффициентами диффузии D, D_* . Чтобы рассчитывать на локальное равновесие на стыке, целесообразно толщины слоев L, ℓ выбрать так, чтобы «диффузионные времена» ($dt/d\vartheta$) были сравнимы: $L^2/D \sim \ell^2/D_*$. Тогда, так как «новые» коэффициенты десорбции равны $Lb\bar{c}/D, \ell b_* \bar{u}/D_*$, желательно $b\bar{c}/L \sim b_* \bar{u}/\ell$, т.е. $b\gamma/L \sim b_*/\ell$. Если же ориентироваться на безразмерные комплексы $L^2 D/b, \ell^2 D_*/b_*$, то $b/L^4 \sim b_*/\ell^4$.

Параболическая аппроксимация. Начальные концентрации $\varphi(x), \varphi_*(x)$ заранее не фиксируем. Рассмотрим аппроксимацию без учета уравнения

диффузии в объеме. Считаем только, что приток атомов водорода к поверхности пропорционален градиенту концентрации (с коэффициентами диффузии D и D_*). Ищем распределение в слоях в форме парабол:

$$\tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - L)^2, \quad x \in [0, L], \quad A > 0, \quad B = \tilde{c}(t, L),$$

$$\tilde{u}(t, x) = B_*(t) - A_*(t)x^2, \quad x \in [0, \ell], \quad A_* > 0, \quad B_* = \tilde{u}(t, 0).$$

«Склейка» потоков, причем без перетока водорода из слоя в слой, выполнена: $D\tilde{c}_x(t, L) = D_*\tilde{u}_x(t, 0) = 0$. Из локального равновесия $\tilde{c}(t, L) = \gamma\tilde{u}(t, 0)$ находим $B(t) = \gamma B_*(t)$. Внешние граничные условия дают

$$2LDA = b[B - AL^2]^2, \quad 2\ell D_*A_* = b_*[B_* - A_*\ell^2]^2.$$

Обозначая $\lambda(t) = \sqrt{A}$, $\lambda_*(t) = \sqrt{A_*}$, получаем

$$B = \lambda\sqrt{2LD}b^{-1} + \lambda^2L^2, \quad B_* = \lambda_*\sqrt{2\ell D_*}b_*^{-1} + \lambda_*^2\ell^2.$$

В начальный момент времени выполнены равенства $B(0) = \bar{c}$, $B_*(0) = \bar{u}$, откуда находим величины $\lambda(0)$, $\lambda_*(0)$ и выражения распределения концентраций $\tilde{c}(0, x)$, $\tilde{u}(0, x)$ через значения \bar{c} , \bar{u} , $D(0)$, $b(0)$, $D_*(0)$, $b_*(0)$.

Чтобы выразить величины A , B , A_* , B_* через D , b , D_* , b_* , помимо

$$B = \gamma B_* : f_1(\lambda, \lambda_*) \equiv \lambda\sqrt{2LD}b^{-1} + \lambda^2L^2 - \gamma\lambda_*\sqrt{2\ell D_*}b_*^{-1} - \gamma\lambda_*^2\ell^2 = 0,$$

нужно еще одно уравнение. Найдем его из материального баланса:

$$\begin{aligned} \int_0^L \tilde{c}(0, x) dx + \int_0^\ell \tilde{u}(0, x) dx - 2 \int_0^t J d\tau &= \int_0^L \tilde{c}(t, x) dx + \int_0^\ell \tilde{u}(t, x) dx = \\ &= BL - 3^{-1}AL^3 + B\ell\gamma^{-1} - 3^{-1}A_*\ell^3, \quad 2J = J_0 + J_\ell = b\tilde{c}_0^2 + b_*\tilde{u}_\ell^2. \end{aligned}$$

Подставляя выражения $B(A)$, $A_*(B_*) = A_*(B/\gamma) = A_*(A)$ и дифференцируя по t , получаем обыкновенное дифференциальное уравнение $\dot{A} = f(A)$. Вследствие отсутствия перетока можно ограничиться балансом для одного слоя. В итоге получаем численную процедуру, позволяющую при заданных D , b , D_* , b_* , \bar{c} , \bar{u} определять функции $\tilde{c}_0(t)$, $\tilde{u}_\ell(t)$. Далее варьируем свободные параметры модели в заданных пределах с целью аппроксимации экспериментального потока: $b\tilde{c}_0^2 + b_*\tilde{u}_\ell^2 \approx 2J$, $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$.

Функции Грина. Переходим к задаче идентификации распределенной модели, считая, что начальные оценки параметров по линейному или параболическому приближению найдены. Для защитных покрытий десорбционные потоки с различных сторон двухслойной пластины будут существенно

различными. Поэтому измерение суммарной плотности $2J = J_0 + J_\ell$ неперспективно для обратных задач. Эксперимент следует усложнить: пластина служит перегородкой камеры, с обеих сторон производится вакуумирование и измерения десорбции $J_0(t) = bc_0^2$, $J_\ell(t) = b_*u_\ell^2$. Соответствующую модификацию для линейного и параболического приближений опускаем. Когда характеристики водородопроницаемости подложки известны, эксперимент можно не усложнять: вычитаем модельный поток $J_0(t)$ из экспериментальной функции $2J(t)$ и получаем информацию $J_\ell(t)$.

Запишем решение краевых задач II рода, считая диффузионный переток между слоями пренебрежимо малым:

$$\begin{aligned} c_t &= Dc_{xx}, \quad x \in (0, L), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad Dc_x(t, 0) = J_1(t), \quad c_x(t, L) = 0, \\ u_t &= D_*u_{xx}, \quad x \in (0, \ell), \quad u(0, x) = \bar{u}, \quad u_x(t, 0) = 0, \quad -D_*u_x(t, \ell) = J_2. \end{aligned}$$

Выразим решения через функции Грина:

$$\begin{aligned} c &= \bar{c} - \int_0^t J_1(\tau) G_2(x, t; 0, \tau) d\tau, \quad u = \bar{u} - \int_0^t J_2(\tau) G_2^*(x, t; \ell, \tau) d\tau, \\ G_2(x, t; y, \tau) &= \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \int_{\tau}^t D(s) ds \right\} \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi y}{L}, \\ G_2^*(x, t; y, \tau) &= \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} \int_{\tau}^t D_*(s) ds \right\} \cos \frac{n\pi x}{\ell} \cos \frac{n\pi y}{\ell}. \end{aligned}$$

Пусть значения D , b , γ для подложки известны. Для оценки оставшихся параметров D_0^* , E_D^* , b_0^* ($E_b^* \approx E_b$) имеем функциональные соотношения

$$c_L(t) = \gamma u_0(t), \quad J_\ell^{1/2}(t) = b_*^{1/2}(t) u_\ell(t), \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Четырехмерная обратная задача допускает декомпозицию: сначала из первого равенства оцениваем предэкспоненту и энергию активации диффузии D_0^* , E_D^* , а затем из второго — оставшиеся параметры десорбции b_0^* , E_b^* . Вместо начальных равномерных распределений $c(0, x) = \bar{c}$, $u(0, x) = \bar{u}$ целесообразно использовать параболические $\tilde{c}(0, x)$, $\tilde{u}(0, x)$. Если и значения D_0 , E_D , b_0 , E_b , γ подлежат оценке (при этом по измерениям известны функции J_0 и J_ℓ), то добавляем соотношение $\sqrt{J_0} = u_0 \sqrt{b}$, $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$.

Сопряженные уравнения. Считаем параметры водородопроницаемости первого слоя заданными. Тогда с помощью функций Грина или разностными методами приближенно определяется концентрация $c(t, L) = \gamma u(t, 0)$.

Домножая $u_t - D_* u_{xx} = 0$ на решение уравнения $\psi_t = -D_* \psi_{xx}$ и интегрируя по частям в замыкании $\bar{Q}_* = [0, t_*] \times [0, \ell]$, получим

$$0 = \int_0^\ell (u\psi)|_0^{t_*} dx - \int_0^{t_*} (\psi D_* u_x)|_0^\ell dt + \int_0^{t_*} (u D_* \psi_x)|_0^\ell dt.$$

Теперь учтем соотношения $u(0, x) = \bar{u}$ (или $u(0, x) = \tilde{u}(0, x)$ — парабола), $u_x(t, 0) = 0$, $D_* u_x(t, \ell) = -J_\ell(t)$, $u_0(t) = c_L(t)/\gamma$, $u_\ell(t) = \sqrt{J_\ell/b_*}$:

$$\begin{aligned} f(D_0^*, E_D^*, b_0^*, E_b^*) &\equiv \int_0^\ell (u\psi)|_0^{t_*} dx + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) J_\ell(t) dt + \\ &+ \int_0^{t_*} \sqrt{b_*^{-1} J_\ell} D_*(t) \psi_x(t, \ell) dt - \int_0^{t_*} \gamma^{-1} c_L(t) D_*(t) \psi_x(t, 0) dt = 0. \end{aligned}$$

Если выбрать $\psi(t, x) = \beta(t)r(x)$ с ограниченной $\beta(t)$, то в силу $c(t, x) \rightarrow 0$ с ростом t под интегралом в первом слагаемом остается функция $-\bar{u}r(x)$ (или $-\tilde{u}(0, x)r(x)$). В случае быстрого роста $\beta(t)$ вместо неизвестного распределения $u(t_*, x)$ можно взять параболическое приближение $\tilde{u}(t_*, x)$.

Уточним функцию f для некоторых сопряженных функций. Вариант $\psi = 1$ приводит к общему материальному балансу. Для $\psi = x$ имеем

$$f_1 \equiv -\frac{\bar{u}\ell^2}{2} + \ell \int_0^{t_*} J_\ell dt + \int_0^{t_*} \sqrt{b_*^{-1} J_\ell} D_* dt - \int_0^{t_*} \gamma^{-1} D_* c_L dt = 0.$$

Если $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$, то $\beta(t) = \exp \{-\sigma^2 \int_0^t D_*(\tau) d\tau\}$, $\sigma \ell \sim 1$,

$$f_2 \equiv -\frac{\bar{u}}{\sigma} [\bar{u} \exp \sigma \ell - 1] + X \exp \sigma \ell + Y \sigma \exp \sigma \ell - Z \sigma = 0,$$

$$X = \int_0^{t_*} \beta J_\ell dt, \quad Y = \int_0^{t_*} \beta \sqrt{b_*^{-1} J_\ell} D_* dt, \quad Z = \int_0^{t_*} \gamma^{-1} \beta D_* c_L dt.$$

Аналогично рассматриваются варианты $\psi = \eta(t) \sin \sigma x$ ($\cos \sigma x$), но вследствие роста функции $\eta(t)$ необходимо достаточно точно представить интеграл от $\psi(t_*, x)u(t_*, x)$, $x \in [0, \ell]$. С целью избежать плохой обусловленности систем уравнений $f = 0$ следует добавить, например, семейство $f'_\sigma = 0$.

Остановимся на параболической аппроксимации $\tilde{u}(t, x) = B_*(t) - A_*(t)x^2$. Поскольку известна концентрация $\gamma u_0(t) = c_L(t)$, то $B_* = c_L/\gamma$, $B_*(0) = \bar{u}$. Искомую функцию $A_*(t)$ определяем (с точностью до значений оцениваемых параметров модели) из граничного условия $D_* \tilde{u}_x(t, \ell) = -b_* \tilde{u}_\ell^2$.

Проводя как минимум два эксперимента с различными давлениями насыщения водородом \bar{p} , температурами \bar{T} и скоростями нагрева v , по двум

парам f_1, f_2 оцениваем значения $D_0^*, E_D^*, b_0^*, E_b^*$. Из статистических соображений целесообразно варьировать $\sigma = \sigma_1, \sigma_2$. Из соотношения начального насыщения $\mu s_* \bar{p} = b_* \bar{u}^2$ оцениваем оставшийся параметр s_* , $T = \bar{T}$.

Отсутствие локального равновесия. Остановимся на варианте, когда нельзя пренебречь диффузионным перетоком между слоями. Примем начальное распределение $\varphi(x) = \bar{c}$ и условия сопряжения слоев:

$$D(t)c_x(t, L) = D_*(t)u_x(t, 0), \quad k(t)c(t, L) - k_*(t)u(t, 0) = -D(t)c_x(t, L).$$

Рассматриваем ТДС-эксперимент, когда откачка и измерение плотности десорбционного потока ведется с обеих сторон двухслойной мембраны-перегородки. Поскольку параметры первого слоя известны, то имеем краевую задачу с двумя граничными условиями при $x = 0$:

$$D(t)c_x(t, 0) = J_0(t), \quad c_0(t) = \sqrt{J_0(t)b^{-1}(t)} \quad (J_0 = bc_0^2).$$

Перейдем к переменной t' ($dt'/dt = D(t)$, $t'(0) = 0$), сохраняя обозначение t :

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_x(t, 0) = \tilde{J}_0 \equiv J_0 D^{-1}, \quad c_0 = \sqrt{b^{-1}J_0}.$$

Формально полагая известным градиент $c_x(t, L) = -\tilde{J}_L = -J_L/D$, запишем решение краевой задачи с помощью функции Грина:

$$c(t, x) = \bar{c} - \int_0^t G_2(x, t; 0, \tau) \tilde{J}_0(\tau) d\tau - \int_0^t G_2(x, t; L, \tau) \tilde{J}_L(\tau) d\tau.$$

Подставляя $x = 0$ и зная $c_0(t) = \sqrt{J_0/b}$, получаем уравнение для $\tilde{J}_L(t)$.

После возвращения к исходному времени известна плотность потока $J_L(t) = -D(t)c_x(t, L) = -D_*(t)u_x(t, 0)$. Кроме того, можно подсчитать и концентрацию $c_L(t) = c(t, L)$. Далее следуем методу сопряженных уравнений из предыдущего пункта, только теперь функцию $u_0(t)$ заменяем не на $c_L(t)\gamma$, а на выражение из баланса потоков на стыке слоев:

$$u(t, 0) = \gamma^{-1}[c_L(t) - J_L(t)k^{-1}(t)] \quad (\gamma = k_*k^{-1}).$$

Можно не проводить предварительный подсчет функций $Dc_x(t, L)$, $c(t, L)$, а использовать сопряженные уравнения на каждом из отрезков $[0, L]$, $[0, \ell]$, как это делается далее для метода проницаемости. При двух скоростях нагрева $v = v_1, v_2$ потребуется варьировать значения $\sigma = \sigma_1, \sigma_2$, поскольку появляется дополнительный неизвестный коэффициент $k(k_0, E_k)$.

Если второй слой пластины существенно более «водородоупорный» (защитное покрытие), то, отбрасывая предположение равномерности $\varphi(x) = \bar{c}$, в первом слое можно ограничиться квазистационарным приближением

$\tilde{c}(t, x) = B(t) + A(t)(x - L)$. По экспериментальной информации $J_0(t)$, $c_0(t)$ функции $A(t)$, $B(t)$ определяются однозначно в силу соотношений $J_0 = D\tilde{c}_x(t, 0) = DA$, $c_0 = B - AL$. Из условий на стыке имеем необходимые выражения для подстановки в сопряженные уравнения:

$$u_0(t) = \gamma^{-1}[B(t) + D(t)A(t)k^{-1}(t)], \quad D_*(t)u_x(t, 0) = D(t)A(t).$$

Для параболического приближения $\tilde{c}(t, x) = C_0(t) + C_1(t)x + C_2(t)x^2$ искомые коэффициенты $C_i(t)$ определяются в силу соотношений

$$J_0(t) = D(t)\tilde{c}_x(t, 0) = D(t)C_1(t), \quad c_0(t) = \sqrt{b^{-1}J_0} = C_0(t),$$

$$\bar{c}\ell - \int_0^t J_0(\tau) d\tau + \int_0^t D(\tau)\tilde{c}_x(\tau, \ell) d\tau = \int_0^L \tilde{c}(t, x) dx.$$

Первые два уравнения позволяют найти C_0 , C_1 . Дифференцируя третье соотношение (материальный баланс), приходим к линейному дифференциальному уравнению $\dot{C}_2 = f(C_2)$ с начальными данными в силу $\tilde{c}(0, L) = \bar{c}$.

2.2. Поверхностная десорбция

Изложение будем вести конспективно. Уравнения модели ТДС-дегазации:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \dot{q} = -J_0 + D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad x \in [0, L],$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad \dot{v} = -J_\ell - D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_\ell, \quad u(0, x) = \bar{u}, \quad x \in [0, \ell],$$

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad kc_L - k_*u_0 = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L, \quad T = T(t),$$

$$c_0(t) = c(t, 0), \quad c_L(t) = c(t, L), \quad u_0(t) = u(t, 0), \quad u_\ell(t) = u(t, \ell),$$

$$J_0 = b(t)q^2(t), \quad c_0(t) = gq(t), \quad J_\ell = b_*(t)v^2(t), \quad u_\ell(t) = g_*v(t).$$

Начнем с варианта, когда переток из слоя в слой незначителен:

$$Dc_x(t, L) = D_*u_x(t, 0) = 0, \quad c_L = \gamma u_0, \quad \gamma \equiv k_*k^{-1} = \text{const}, \quad T \in [T^-, T^+].$$

Равновесные концентрации водорода \bar{c} , \bar{u} , определяемые условиями предварительного насыщения $\{\bar{p}, \bar{T}\}$, считаем известными, как и характеристики подложки D , b , g , s . Оценке подлежат k , k_* , D_* , b_* , g_* , s_* . Укажем упрощения начального приближения (иначе в общем случае у обратной задачи с таким количеством неизвестных мало шансов на корректное решение): $E_k \approx E_k^*$, $E_g \approx E_g^* \approx 0$, $E_s \approx E_s^* \approx 0$, $T \in [T^-, T^+]$.

Как и в модели с ОД условия предварительного насыщения $\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2$, $\mu s_* \bar{p} = b_* \bar{v}$ ($g \bar{q} = \bar{c}$, $g_* \bar{v} = \bar{u}$) приводят к определенным зависимостям:

$$\gamma = \frac{\bar{c}}{\bar{u}} = \frac{k_*}{k} = \frac{k_0^*}{k_0} = \frac{g}{g_*} \sqrt{\frac{s b_*}{s_* b}}, \quad E_b^* = E_b.$$

В итоге неизвестными остаются k_0^* , E_k^* , D_0^* , E_D^* , b_0^* , g_* .

Квазистационар. Начальные концентрации $\varphi(x) = c(0, x)$, $\varphi_*(x) = u(0, x)$ считаем равномерными (равновесными \bar{c} , \bar{u}). При выполнении условий $c_t/D \approx 0$, $u_t/D_* \approx 0$ откажемся от «склейки» потоков $Dc_x(t, L) = D_*u_x(t, 0)$ на стыке слоев и аппроксимируем концентрации квазистационарами:

$$\tilde{c}(t, x) = B(t) + A(t)(x - L), \quad x \in [0, L], \quad A(0) = 0, \quad B(0) = \bar{c},$$

$$\tilde{u}(t, x) = B_*(t) - A_*(t)x, \quad x \in [0, \ell], \quad A_*(0) = 0, \quad B_*(0) = \bar{u}.$$

Искомыми являются неотрицательные функции $A(t), B(t), A_*(t), B_*(t)$.

Диффузионного перетока атомов водорода из слоя в слой нет. Локальное равновесие $\tilde{c}(t, L) = \gamma \tilde{u}(t, 0)$ влечет $B = \gamma B_*$. Внешние граничные условия $Dc_x(t, 0) = J_0 + \dot{q}$, $-D_*u_x(t, \ell) = J_\ell + \dot{v}$ принимают вид

$$D(t)A = b(t)g^{-2}[B - AL]^2 + g^{-1}[\dot{B} - \dot{A}L],$$

$$D_*(t)A_* = b_*(t)g_*^{-2}[B_* - A_*\ell]^2 + g_*^{-1}[\dot{B}_* - \dot{A}_*\ell].$$

Исключим функции \dot{B} , \dot{B}_* . Для этого запишем балансы:

$$\bar{q} + \bar{c}L = \int_0^L c(t, x) dx + q(t) + \int_0^t J_0(\tau) d\tau,$$

$$\bar{v} + \bar{u}\ell = \int_0^\ell u(t, x) dx + v(t) + \int_0^t J_\ell(\tau) d\tau.$$

Дифференцируем по t и используем граничные условия:

$$0 = \frac{d}{dt} \int_0^L c(t, x) dx + D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0, \quad 0 = \frac{d}{dt} \int_0^\ell u(t, x) dx - D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_\ell.$$

Подставляя квазистационарные приближения \tilde{c} , \tilde{u} , получаем:

$$\dot{B}L - 0.5\dot{A}L^2 + DA = 0 \Rightarrow \dot{B} = \dot{B}(A, \dot{A}),$$

$$\dot{B}_*\ell - 0.5\dot{A}_*\ell^2 + D_*A_* = 0 \Rightarrow \dot{B}_* = \dot{B}_*(A_*, \dot{A}_*).$$

Итак, имеем два дифференциальных уравнения относительно $A(t)$, $A_*(t)$: $\dot{A} = f_1(A, B)$, $\dot{A}_* = f_2(A_*, B_*)$. Подставляя $B_* = B/\gamma$, приходим к системе

$$\dot{A} = f_1(A, B), \quad \dot{A}_* = f_2(A_*, B\gamma^{-1}), \quad \dot{B} = -DAL^{-1} + 0.5f_1(A, B)L.$$

Интегрируя ее (численно) при фиксированных параметрах модели, получаем искомые функции. Далее сумму модельных плотностей десорбции

$$J_0(t) + J_\ell(t) = b(t)g^{-2}[B(t) - A(t)L]^2 + b_*(t)g_*^{-2}[B_*(t) - A_*(t)\ell]^2$$

сравниваем с $2J(t)$, варьируя оцениваемые параметры D_0^* , E_D^* , b_0^* , g_* .

Параболическая аппроксимация. Начальные распределения $\varphi(x)$, $\varphi_*(x)$ равномерные (\bar{c}, \bar{u}) . Рассмотрим аппроксимацию без учета уравнения диффузии в объеме. Считаем только, что приток атомов водорода к поверхности пропорционален градиенту концентрации (с коэффициентами D и D_*). Ищем распределение растворенного водорода слоях в форме парабол:

$$\tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - L)^2, \quad x \in [0, L], \quad A \geq 0, \quad B = \tilde{c}(t, L),$$

$$\tilde{u}(t, x) = B_*(t) - A_*(t)x^2, \quad x \in [0, \ell], \quad A_* \geq 0, \quad B_* = \tilde{u}(t, 0),$$

$A(0) = 0$, $B(0) = \bar{c}$, $A_*(0) = 0$, $B_*(0) = \bar{u}$. Условие отсутствия перетока из слоя в слой выполнено: $D\tilde{c}_x(t, L) = D_*\tilde{u}_x(t, 0) = 0$. Из локального равновесия $\tilde{c}(t, L) = \gamma\tilde{u}(t, 0)$ находим $B(t) = \gamma B_*(t)$. Граничные условия дают

$$2LDA = bg^{-2}[B - AL^2]^2 + g^{-1}[\dot{B} - \dot{A}L^2],$$

$$2\ell D_*A_* = b_*g_*^{-2}[B_* - A_*\ell^2]^2 + g_*^{-1}[\dot{B}_* - \dot{A}_*\ell^2].$$

Для исключения функций \dot{B} , \dot{B}_* составим материальные балансы по слоям, продифференцируем по времени t и заменим суммы $J_0 + \dot{q}$, $J_\ell + \dot{v}$ на $Dc_x(t, 0)$, $-D_*u_x(t, \ell)$ (формально нет отличий от ОД-варианта):

$$\frac{d}{dt} \int_0^L c(t, x) dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0, \quad \frac{d}{dt} \int_0^\ell u(t, x) dx = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_\ell.$$

Впрочем, эти соотношения имеют и самостоятельную физическую интерпретацию. Подставляем параболические приближения \tilde{c} , \tilde{u} :

$$\dot{B}L - 3^{-1}\dot{A}L^3 + 2LDA = 0 \Rightarrow \dot{B} = \dot{B}(A, \dot{A}),$$

$$\dot{B}_*\ell - 3^{-1}\dot{A}_*\ell^3 + 2\ell D_*A_* = 0 \Rightarrow \dot{B}_* = \dot{B}_*(A_*, \dot{A}_*).$$

Подставляя теперь в дифференциальные уравнения вида $\dot{A} = f_1(A, B)$, $\dot{A}_* = f_2(A_*, B_*)$ связь $B_* = B/\gamma$, приходим к системе

$$\dot{A} = f_1(A, B), \quad \dot{A}_* = f_2(A_*, B\gamma^{-1}), \quad \dot{B} = -2DA + 3^{-1}f_1(A, B)L^2.$$

Далее варьируем D_0^* , E_D^* , b_0^* , g_* (или все параметры модели) с целью аппроксимации функции $\tilde{J}_0 + \tilde{J}_\ell = b\bar{c}_0^2/g^2 + b_*\bar{u}_\ell^2/g_*^2 \approx 2J$, $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$.

Замечание 2. При условии $\varphi(x) = \bar{c}$, $\varphi_*(x) = \bar{u}$ имеем $\dot{q}(0) = -b(0)\bar{c}^2/g^2$, $\dot{v}(0) = -b_*(0)\bar{u}^2/g_*^2$. В случае больших начальных скоростей модель жесткая. Тогда в квазистационаре оставим $B(0) = \bar{c}$, $B_*(0) = \bar{u}$, а вместо нулевых возьмем значения $A(0)$, $A_*(0)$ из условия мягкого старта:

$$\dot{q}(0) = 0 \Rightarrow D(0)A(0) = b(0)g^{-2}[\bar{c} - A(0)L]^2,$$

$$\dot{v}(0) = 0 \Rightarrow D_*(0)A_*(0) = b_*(0)g_*^{-2}[\bar{u} - A_*(0)\ell]^2.$$

Итак, начальные распределения $\varphi(x)$, $\varphi_*(x)$ определяются параметрами модели. Поправка для параболического приближения аналогична.

Функции Грина. Пластина служит перегородкой камеры, начальные распределения концентраций равновесные, с обеих сторон производится вакуумирование и измерения $J_0(t) = bq^2$, $J_\ell(t) = b_*v^2$. Если характеристики водородопроницаемости подложки известны, то достаточно информации J_ℓ . При этом не обязательно пластина является перегородкой: из известной функции $2J(t)$ вычитаем модельный поток $J_0(t)$ и получаем $J_\ell(t)$.

Запишем решение краевых задач II рода

$$c_t = Dc_{xx}, \quad x \in (0, L), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad Dc_x(t, 0) = \tilde{J}_0(t), \quad c_x(t, L) = 0,$$

$$u_t = D_*u_{xx}, \quad x \in (0, \ell), \quad u(0, x) = \bar{u}, \quad u_x(t, 0) = 0, \quad Du_x(t, \ell) = -\tilde{J}_\ell,$$

где $\tilde{J}_0 \equiv J_0 + \dot{q}$, $\tilde{J}_\ell \equiv J_\ell + \dot{v}$, через функции Грина:

$$c = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}_0(\tau) G_2(x, t; 0, \tau) d\tau, \quad u = \bar{u} - \int_0^t \tilde{J}_\ell(\tau) G_2^*(x, t; \ell, \tau) d\tau,$$

$$G_2(x, t; y, \tau) = \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \int_\tau^t D(s) ds \right\} \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi y}{L},$$

G_2^* отличается от G_2 заменой L , D на ℓ , D_* . Параметры D , b , g , γ известны. Для оценки параметров D_0^* , E_D^* , b_0^* ($E_b^* \approx E_b$) используем соотношения

$$c_L(t) = \gamma u_0(t), \quad \sqrt{J_\ell(t)} = g_*^{-1} \sqrt{b_*(t)} u_\ell(t), \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Ограничиваясь частичными суммами рядов, слагаемые с производными \dot{q} , \dot{v} преобразуем по частям с последующей заменой $q = \sqrt{J_0/b}$, $v = \sqrt{J_\ell/b_*}$. Вместо равномерных начальных данных $\varphi(x) = \bar{c}$, $\varphi_*(x) = \bar{u}$ целесообразно использовать параболические $\varphi(x) = \bar{c} - A[x - L]^2$, $\varphi_*(x) = \bar{u} - A_*x^2$. Константы $A > 0$, $A_* > 0$ определяются, например, условием мягкого старта

$\dot{q}(0) = \dot{v}(0) = 0$. В принципе и значения параметров $D_0, E_D, b_0, E_b, \gamma$ можно считать неизвестными, добавляя соотношение $\sqrt{J_0} = \sqrt{b}u_0/g$.

Сопряженные уравнения. Считаем параметры водородопроницаемости первого слоя заданными. Тогда с помощью функций Грина или разностными методами приближенно определяется концентрация $c(t, L) = \gamma u(t, 0)$.

Домножая $u_t - D_* u_{xx} = 0$ на решение уравнения $\psi_t = -D_* \psi_{xx}$ и интегрируя по частям в прямоугольнике $\bar{Q} = [0, t_*] \times [0, \ell]$, получим

$$0 = \int_0^\ell (u\psi)|_0^{t_*} dx - \int_0^{t_*} (\psi D_* u_x)|_0^\ell dt + \int_0^{t_*} (u D_* \psi_x)|_0^\ell dt.$$

Теперь учтем соотношения $u(0, x) = \bar{u}$ (или $u(0, x) = \tilde{u}(0, x)$ — парабола), $u_x(t, 0) = 0$, $D_* u_x(t, \ell) = -J_\ell - \dot{v}$, $u_0 = c_L/\gamma$, $u_\ell = g_* \sqrt{J_\ell/b_*}$:

$$\begin{aligned} f(D_*, b_*, g_*) \equiv & \int_0^\ell (u\psi)|_0^{t_*} dx + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) [J_\ell(t) + \dot{v}(t)] dt + \\ & + \int_0^{t_*} g_* \sqrt{b_*^{-1} J_\ell} D_*(t) \psi_x(t, \ell) dt - \int_0^{t_*} \gamma^{-1} c_L(t) D_*(t) \psi_x(t, 0) dt = 0. \end{aligned}$$

Интеграл с производной \dot{v} преобразуем по частям с последующей подстановкой $v = \sqrt{J_\ell/b_*}$. Если выбрать $\psi(t, x) = \beta(t)r(x)$ с ограниченной $\beta(t)$, то в силу $c(t, x) \rightarrow 0$ с ростом t под интегралом в первом слагаемом остается $-\bar{u}r(x)$ (или $-\tilde{u}(0, x)r(x)$). В случае быстрого роста функции $\beta(t)$ вместо неизвестного распределения $u(t_*, x)$ следует взять, например, параболическое приближение $\tilde{u}(t_*, x)$. Выбор $\psi = 1$ приводит к общему материальному балансу. Для вариантов $\psi = x$, $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$, $\psi = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\cos \sigma x$), где $\beta(t) = \exp \{ \pm \sigma^2 \int_0^t D_*(\tau) d\tau \}$, $\sigma \ell \sim 1$, уточняющие выкладки опускаем.

Сопряженная функция $\psi = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\cos \sigma x$) вследствие роста функции $\beta(t)$ потребует достаточно точного представления интеграла от произведения $\psi(t_*, x)u(t_*, x)$, $x \in [0, \ell]$. Остановимся на параболической аппроксимации $\tilde{u}(t, x) = B_*(t) - A_*(t)x^2$. Поскольку известна концентрация $c_L(t) = \gamma u_0(t)$, то $B_* = c_L/\gamma$, $B_*(0) = \bar{u}$. Обыкновенное дифференциальное уравнение для функции $A_*(t)$ получаем подстановкой приближения $\tilde{u}(t, x)$ в граничное условие $D_* u_x(t, \ell) = -b_* u_\ell^2/g_*^2 - \dot{v}(t)$ ($\dot{v}(0) = 0 \mapsto A_*(0)$).

Отсутствие локального равновесия. В этом случае нельзя пренебречь диффузионным перетоком между слоями. Для простоты примем $\varphi(x) = \bar{c}$. Откачка и измерение плотности десорбции ведется с обеих сторон двухслойной мембраны-перегородки. Поскольку параметры первого слоя известны, то имеем краевую задачу с двумя условиями при $x = 0$:

$$Dc_x(t, 0) = J_0(t) + \dot{q}(t), \quad c_0(t) = \sqrt{J_0(t)b^{-1}(t)} \quad (J_0 = bq^2).$$

Перейдем к переменной t' ($dt'/dt = D(t)$, $t'(0) = 0$), сохраняя обозначение t :

$$c_t = c_{xx}, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_x(t, 0) = \tilde{J}_0 \equiv J_0 D^{-1} + \dot{q}, \quad c_0 = g\sqrt{b^{-1}J_0}.$$

Формально обозначая градиент концентрации $c_x(t, L) = -\tilde{J}_L = -J_L/D$, запишем решение краевой задачи с помощью функции Грина:

$$c(t, x) = \bar{c} - \int_0^t G_2(x, t; 0, \tau) \tilde{J}_0(\tau) d\tau - \int_0^t G_2(x, t; L, \tau) \tilde{J}_L(\tau) d\tau.$$

Подставляя $x = 0$ и зная концентрацию $c_0(t) = g\sqrt{J_0/b}$, получаем интегральное уравнение относительно функции $\tilde{J}_L(t)$. Ограничиваясь частичными суммами рядов, следует интегралы с производной концентрации $\dot{q}(t)$ преобразовать по частям с последующей заменой $q(t) = \sqrt{J_0/b}$.

После возвращения к исходному времени известна плотность потока $J_L(t) = -D(t)c_x(t, L) = -D_*(t)u_x(t, 0)$. Кроме того, можно подсчитать и концентрацию $c_L(t) = c(t, L)$. Тем самым, граничные условия перенесены на стык, что позволяет воспользоваться результатами для однослойной пластины. В частности, можно следовать методу сопряженных уравнений, только теперь $u_0(t)$ заменяем не на $c_L(t)\gamma$, а на выражение из баланса

$$u_0(t) \equiv u(t, 0) = \gamma^{-1}[c_L(t) - J_L(t)k^{-1}(t)] \quad (\gamma = k_*k^{-1}).$$

Можно не проводить предварительный приближенный подсчет функций времени $Dc_x(t, L)$, $c(t, L)$, а использовать сопряженные уравнения на отрезках $[0, L]$, $[0, \ell]$, как это делается далее для метода проникаемости.

Пусть первый слой «быстрый», ограничимся квазистационарным приближением $\tilde{c}(t, x) = B(t) + A(t)(x - L)$, $B(0) = \bar{c}$, $A(0) = 0$. На стыке

$$u_0(t) = \gamma^{-1}[B(t) + D(t)A(t)k^{-1}(t)], \quad D_*(t)u_x(t, 0) = D(t)A(t).$$

Получаем однослойную задачу. Граничное условие определяет $A(t)$:

$$\dot{q} + J_0 = Dc_x(t, 0) \Rightarrow g^{-1}[\dot{B} - \dot{A}L] + J_0 = DA.$$

Функция $B(t)$ исключается в силу соотношения $\tilde{c}_0 = B - AL = g\sqrt{J_0/b}$.

Для приближения $\tilde{c}(t, x) = C_0(t) + C_1(t)x + C_2(t)x^2$ коэффициенты $C_i(t)$ определяются из $c_0 = g\sqrt{J_0/b}$, $\dot{q} + J_0 = Dc_x(t, 0)$ и материального баланса:

$$g\sqrt{b^{-1}J_0} = C_0, \quad J_0 + g^{-1}\dot{C}_0 = DC_1, \\ \bar{c}\ell - \int_0^t DC_1 d\tau + \int_0^t D(\tau)\tilde{c}_x(\tau, \ell) d\tau = \int_0^L \tilde{c}(t, x) dx.$$

Дифференцируя последнее уравнение по времени t , получаем $\dot{C}_2 = f(C_2)$.

3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДОМ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Сначала приведем общие построения для модели водородопроницаемости с поверхностной десорбцией (ПД) и обратимым захватом атомов водорода в объеме. Если дефекты незначительны, то выкладки существенно упрощаются и можно сразу перейти к разделу 3.3.

3.1. Анализ стационарной водородопроницаемости

Аппроксимация граничного условия. Эксперимент методом проницаемости проводится при постоянной температуре $T(t) = \bar{T}$. Поэтому все коэффициенты в модели являются константами. При нулевых начальных данных $c(0, x) = 0$, $z(0, x) = 0$ (предварительно пластина-перегородка обезводорожена) в области $Q_* = (0, t_*) \times (0, \ell)$ уравнение диффузии с обратимым захватом распределенными дефектами принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_1 a_2 \int_0^t \exp \{(\tau - t) a_2\} c(\tau, x) d\tau. \quad (3.1)$$

С входной стороны ($x = 0$) в начальный момент $t = 0$ скачкообразно создается достаточно высокое постоянное давление напуска \bar{p}_0 . С выходной стороны ($x = \ell$) в условиях вакуумирования измеряется давление $p_\ell(t)$, вызванное десорбционным потоком водорода с поверхности:

$$p_\ell(t) = \theta_1 \int_0^t J(\tau) \exp \{(\tau - t) \theta_0^{-1}\} d\tau, \quad J = b q_\ell^2 = [\dot{p}_\ell + p_\ell \theta_0^{-1}] \theta_1^{-1}. \quad (3.2)$$

В условиях $\dot{p}_\ell \ll p_\ell / \theta_0$ имеем пропорциональность $J \propto p_\ell$. Говоря о потоке десорбции, подразумеваем его плотность $J(t)$. Для определенности рассматриваем модель с поверхностной десорбцией (ПД). При неизменном давлении \bar{p}_0 после переходного процесса устанавливается практически постоянное давление на выходе и $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$, $t \gg 1$. Время t_* окончания эксперимента определим условием $p_\ell(t) \approx \bar{p}_\ell = \text{const}$, $t \geq t_*$. Не следует выбирать t_* слишком большим, иначе информативный переходный процесс «теряется» на фоне установившегося. С другой стороны, полагаем t_* таким, чтобы в выкладках можно было считать $p_\ell = \bar{p}_\ell$, $J = \bar{J}$, $t \geq t_*$.

Условия симметричности для метода проницаемости не выполняются: из-за большого перепада давления поверхностные процессы на входе и выходе качественно различны. Учет этих различий в дальнейшем окажется существенным, поскольку на входе имеется дефицит информации: по $p_0(t) = \bar{p}_0$ из граничного условия ($x = 0$) невозможно определить ни приповерхностную объемную концентрацию $c_0(t)$, ни плотность диффузионного потока $-Dc_x(t, 0)$. На фоне сравнительно большого давления \bar{p}_0 расход

водорода на входе слишком мал для его достаточно точного определения. Иное дело — измерение $p_\ell(t)$ на фоне вакуума.

Итак, из физических соображений ясно, что при большом давлении \bar{p}_0 на входе происходит быстрое насыщение поверхности с медленной диффузией в объеме мембраны. В начальный момент времени практически имеем скачок концентрации $c_0(t)$ с $c(0, 0) = 0$ до стационарного уровня $c(+0, 0) = c_0(+0) = \bar{c}_0 > 0$. Это не приведет к недоразумению (в рамках теории обобщенных решений краевых задач) — функции $c_0(t) = c(t, 0)$, $D_x(t, 0)$, $t \in [0, t_*]$, будем использовать только под знаком интеграла. Последнее относится и к входным данным $p_\ell(t)$, $J(t)$. Вышеизложенное приводит к следующей коррекции модели для входной стороны мембраны:

$$\mu s \bar{p}_0 - b \bar{q}_0^2 + D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad q_0(t) = \bar{q}_0 = \bar{c}_0 g^{-1} = \text{const}, \quad t > 0. \quad (3.3)$$

На выходной стороне в условиях вакуумирования процесс накопления водорода на поверхности играет существенную роль:

$$\dot{q}_\ell(t) = \mu s p_\ell(t) - b q_\ell^2(t) - D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell}, \quad c_\ell(t) = c(t, \ell) = g q_\ell(t). \quad (3.4)$$

Замечание 1. Граничное условие (3.3) соответствует установившемуся режиму водородопроницаемости после переходного процесса. Его использование (из-за неопределенности $c_0(t)$, $D c_x(t, 0)$) в последующих интегральных соотношениях является «вынужденной» аппроксимацией. Погрешность зависит от условий эксперимента и параметров водородопроницаемости материала. В рамках модели, например, для исходных значений $\ell = 0.02$ см, $\bar{p}_0 = 0.1$ Torr, $D = 10^{-6}$ см²/с, $a_1 = 0.01$ с⁻¹, $a_2 = 0.05$ с⁻¹, $g = 10^2$ см⁻¹, $b = 10^{-16}$ см²/с, $s = 10^{-4}$, $\mu = 1.46 \cdot 10^{21}$ 1/см² с Torr насыщение входной стороны происходит в пределах секунды, в то время как $t_* \sim 500 - 600$ с. Расхождение графиков модельных десорбционных потоков $J(t)$ при использовании упрощения (3.3) становились заметными лишь при уменьшении падающего на входную поверхность потока водорода на три порядка ($s : 10^{-4} \rightarrow 10^{-7}$). Следующее приближение: исключаем $D c_x(t, 0)$ в силу граничного условия, интеграл с производной $\dot{q}_0(t)$ преобразуем по частям и только затем подставляем в интегралах $c_0 = g q_0 \approx \bar{c}_0$. Это верхняя оценка. Уточнением поверхностной концентрации $q_0(t)$ является решение уравнения $\dot{q}(t) = b \bar{q}_0^2 - b q^2(t)$, $q(0) = 0$. Дальнейшая итерационная процедура будет указана позже. Приближение (3.3) приводит к упрощению технических выкладок и его вполне может хватить для практических целей, когда с учетом погрешностей (модели и эксперимента) требуется лишь надежно оценить порядки коэффициентов модели.

Стационарное распределение концентрации. Вначале извлечем информацию из регистрируемого падения давления $\bar{p}_0 - \bar{p}_\ell$. Подробный анализ стационарной водородопроницаемости изложен, например, в [68]. Здесь приведем необходимые в дальнейшем соотношения для принятой модели. Из соотношений (3.2) для установившейся проницаемости получаем

$$\bar{J} = h\bar{c}_\ell^2 = \bar{p}_\ell[\theta_0\theta_1]^{-1}, \quad h \equiv bg^{-2} \Rightarrow \bar{c}_\ell = g\sqrt{b^{-1}\bar{J}} = \frac{g\sqrt{\bar{p}_\ell}}{\sqrt{b}\theta_0\theta_1}.$$

В дальнейшем удобно использовать обозначение $\theta = 1/(\theta_0\theta_1)$ для коэффициента пересчета стационарного давления \bar{p}_ℓ в стационарный выходной поток десорбции \bar{J} . Чем мощнее вакуумная система, тем больше θ . Поскольку $q_\ell(t) = c_\ell(t)/g = \bar{c}_\ell/g$ для $t \geq t_*$, то из граничного условия (3.4)

$$\mu s \bar{p}_\ell - \bar{J} - D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell = 0, \quad t \geq t_* \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell = \bar{p}_\ell D^{-1}(\mu s - \theta), \quad t \geq t_*.$$

Для физически реальных значений параметров модели $\mu s < \theta$, поскольку $\bar{c}_\ell < \bar{c}_0$. В стационарном режиме производные по времени равны нулю, откуда $c(t, x) = \xi_1 x + \xi_2$, $t \geq t_*$. Из предыдущих вычислений вытекает:

$$\xi_1 = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell = \bar{p}_\ell D^{-1}(\mu s - \theta), \quad \xi_2 = \bar{c}_\ell - \ell \bar{p}_\ell D^{-1}(\mu s - \theta).$$

Итак, с точностью до искомым величин известны концентрации

$$\begin{aligned} \bar{c}_\ell &= c_\ell(t_*) = g\sqrt{b^{-1}\bar{J}}, \quad \bar{c}_0 = g\sqrt{b^{-1}\bar{J}} - \ell D^{-1}(\mu s \bar{p}_\ell - \bar{J}), \\ c(t_*, x) &= (\mu s \bar{p}_\ell - \bar{J}) D^{-1}(x - \ell) + g\sqrt{b^{-1}\bar{J}}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

В рамках (интегральной) аппроксимации (3.3) динамического граничного условия входной поток $-Dc_x(t, 0)$, $t > 0$, является постоянной величиной. Стационарное распределение $c(t_*, x)$ концентрации линейно по x , поэтому

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell, \quad t \geq t_* \Rightarrow D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 = \mu s \bar{p}_\ell - \bar{J}, \quad t > 0. \quad (3.6)$$

Граничное условие (3.3) теперь переписывается в форме

$$\bar{c}_0 = g\sqrt{b^{-1}[\mu s(\bar{p}_0 + \bar{p}_\ell) - \bar{J}]}. \quad (3.7)$$

Сравнивая это выражение с (3.5) при $x = 0$, получаем уравнение

$$\sqrt{\mu s(\bar{p}_0 + \bar{p}_\ell) - \bar{J} - \bar{I}} + (\mu s \bar{p}_\ell - \bar{J}) \ell \sqrt{b} [gD]^{-1} = 0, \quad (3.8)$$

где обозначили $\bar{I} = \bar{J}^{1/2}$. Это уравнение имеет искомый вид $f(D, g, b, s) = 0$ и связывает в явной алгебраической форме параметры модели с экспериментальными данными $\bar{p}_0, \bar{p}_\ell, \bar{J}$. В него не входят коэффициенты обратимого захвата a_i — при установившемся процессе ловушки находятся в динамическом равновесии и активно себя не проявляют: $z(t_*, x) = c(t_*, x)a_1/a_2$.

Во избежание недоразумений напомним, что формула (3.3) справедлива, строго говоря, лишь после окончания переходного процесса. Расчет стационарных зависимостей проведен именно при $t \geq t_*$.

Покажем, что, зная при температуре эксперимента \bar{T} две пары стационарных давлений $\bar{p}_{01}, \bar{p}_{\ell 1}$ и $\bar{p}_{02}, \bar{p}_{\ell 2}$ (для определенности $\bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}$), можно найти коэффициент прилипания $s = s(\bar{T})$ и комплекс Dg/\sqrt{b} . При этом нет необходимости в повторном эксперименте: достаточно после фиксации $\bar{p}_{01}, \bar{p}_{\ell 1}$ и значений $p_{\ell 1}(t)$ на сетке $t \in [0, t_*]$ в момент времени t_* поднять давление напуска до \bar{p}_{02} и дождаться нового уровня $\bar{p}_{\ell 2}$.

Перенос в уравнении (3.8) последнее слагаемое вправо и деля одно такое соотношение ($\bar{p}_0 = \bar{p}_{01}, \bar{p}_\ell = \bar{p}_{\ell 1}$) на другое ($\bar{p}_0 = \bar{p}_{02}, \bar{p}_\ell = \bar{p}_{\ell 2}$), получим

$$\frac{(\mu sp_1^+ - \bar{J}_1)^{1/2} - \bar{I}_1}{(\mu sp_2^+ - \bar{J}_2)^{1/2} - \bar{I}_2} = \frac{\mu s \bar{p}_{\ell 1} - \bar{J}_1}{\mu s \bar{p}_{\ell 2} - \bar{J}_2} = \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}},$$

$p_i^+ = \bar{p}_{0i} + \bar{p}_{\ell i}, \bar{J}_i = \theta \bar{p}_{\ell i}$. Обозначим $y \equiv (\mu sp_1^+ - \bar{J}_1)^{1/2}$,

$$d_1 \equiv \sqrt{\bar{J}_1} - \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}} \sqrt{\bar{J}_2} = \sqrt{\bar{J}_1} \left[1 - \left(\frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}} \right)^{1/2} \right].$$

Тогда $\mu sp_2^+ = (y^2 + \bar{J}_1)p_2^+/p_1^+$ и

$$y - d_1 = \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}} \left\{ \frac{p_2^+}{p_1^+} (y^2 + \bar{J}_1) - \bar{J}_2 \right\}^{1/2}. \quad (3.9)$$

Поскольку (см. (3.7)) $\mu sp^+ - \bar{J} = h\bar{c}_0^2$, $h \equiv bg^{-2}$, то в фигурных скобках в соотношении (3.9) положительное число $\mu sp_2^+ - \bar{J}_2$. Значит, физическому смыслу соответствует значение $y > d_1$. Возведем теперь обе части равенства (3.9) в квадрат: $(1 - d_2)y^2 - 2d_1y + d_1^2 + d_3 = 0$,

$$d_2 \equiv \frac{\bar{p}_{\ell 1}^2}{\bar{p}_{\ell 2}^2} \cdot \frac{p_2^+}{p_1^+}, \quad d_3 \equiv \bar{J}_1 \left[1 - \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}} \cdot \frac{p_2^+}{p_1^+} \right] \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}}.$$

Вычислим дискриминант полученного квадратного уравнения:

$$d = 4d_1^2 - 4(1 - d_2)(d_1^2 + d_3) = 4[d_2d_1^2 + d_3(d_2 - 1)].$$

Если $d > 0$, то корни y_1, y_2 вещественны и различны. Вследствие равенства $y_1 + y_2 = 2d_1/(1 - d_2)$ заключаем, что только один из них больше d_1 .

Ниже докажем $\bar{p}_{02} > \bar{p}_{01} \Rightarrow \bar{p}_{\ell 2} > \bar{p}_{\ell 1}$ и, следовательно, $d_1 > 0$. Это позволяет однозначно выбрать корень квадратного уравнения $y_i > d_1$ и найти коэффициент прилипания s из выражения $y = (\mu s p_1^+ - \bar{J}_1)^{1/2}$.

Из физических соображений рост выходного давления водорода с ростом входного очевиден. Математическая аргументация касается модели, в которой с ростом поверхностной концентрации растет и десорбция.

Докажем $d_1 > 0$. С учетом $\bar{J} = \theta \bar{p}_\ell$ уравнение (3.8) имеет вид

$$\begin{aligned} \sqrt{\beta_1 \bar{p}_0 - \beta_2 \bar{p}_\ell} &= \beta_3 \bar{p}_\ell + \beta_4 \sqrt{\bar{p}_\ell}, \quad \beta_1 \bar{p}_0 > \beta_2 \bar{p}_\ell, \quad \beta_i > 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \bar{p}_0 = \gamma_1 \bar{p}_\ell (\bar{p}_\ell + \gamma_2 \sqrt{\bar{p}_\ell} + \gamma_3), \quad \gamma_i > 0. \end{aligned}$$

Рост \bar{p}_0 соответствует росту \bar{p}_ℓ . Поэтому $\bar{p}_{\ell 2} > \bar{p}_{\ell 1}$, $d_1 > 0$.
Осталось показать, что $d > 0$. Достаточно $d_3 < 0$, $d_2 < 1$:

$$\begin{aligned} \frac{p_2^+}{p_1^+} \cdot \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}} &= \left[1 + \frac{\bar{p}_{02}}{\bar{p}_{\ell 2}} \right] \left[1 + \frac{\bar{p}_{01}}{\bar{p}_{\ell 1}} \right]^{-1} > 1, \\ \frac{\bar{p}_{\ell 1}^2}{\bar{p}_{\ell 2}^2} \cdot \frac{p_2^+}{p_1^+} &= \frac{\bar{p}_{\ell 1}}{\bar{p}_{\ell 2}} \left[1 + \frac{\bar{p}_{02}}{\bar{p}_{\ell 2}} \right] \left[1 + \frac{\bar{p}_{01}}{\bar{p}_{\ell 1}} \right]^{-1} < 1. \end{aligned}$$

Пусть $\bar{p}_{02} = \xi \bar{p}_{01}$, $\bar{p}_{\ell 2} = \vartheta \bar{p}_{\ell 1}$, $\xi, \vartheta > 1$. Тогда $\vartheta < \xi$ в силу $\gamma_i > 0$ и

$$\left[1 + \frac{\bar{p}_{02}}{\bar{p}_{\ell 2}} \right] \left[1 + \frac{\bar{p}_{01}}{\bar{p}_{\ell 1}} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{\xi \bar{p}_{01}}{\vartheta \bar{p}_{\ell 1}} \right] \left[1 + \frac{\bar{p}_{01}}{\bar{p}_{\ell 1}} \right]^{-1} > 1.$$

Продолжим вывод следствий: $\bar{p}_{01} = \gamma_1 \bar{p}_{\ell 1} (\bar{p}_{\ell 1} + \gamma_2 \sqrt{\bar{p}_{\ell 1}} + \gamma_3)$,

$$\xi \bar{p}_{01} = \gamma_1 \vartheta \bar{p}_{\ell 1} (\vartheta \bar{p}_{\ell 1} + \gamma_2 \sqrt{\vartheta \bar{p}_{\ell 1}} + \gamma_3) \Rightarrow$$

$$\xi = \vartheta^2 (\bar{p}_{\ell 1} + \gamma_2 \sqrt{\vartheta^{-1} \bar{p}_{\ell 1}} + \gamma_3 \vartheta^{-1}) (\bar{p}_{\ell 1} + \gamma_2 \sqrt{\bar{p}_{\ell 1}} + \gamma_3)^{-1} \Rightarrow \xi \vartheta^{-2} < 1,$$

$$\frac{\bar{p}_{\ell 1}^2}{\bar{p}_{\ell 2}^2} \cdot \frac{p_2^+}{p_1^+} = \vartheta^{-1} \left[\frac{\xi \bar{p}_{01}}{\vartheta \bar{p}_{\ell 1}} + 1 \right] \left[\frac{\bar{p}_{01}}{\bar{p}_{\ell 1}} + 1 \right]^{-1} \leq \left[\frac{\xi \bar{p}_{01}}{\vartheta^2 \bar{p}_{\ell 1}} + 1 \right] \left[\frac{\bar{p}_{01}}{\bar{p}_{\ell 1}} + 1 \right]^{-1} < 1.$$

Итак, в физически реальном диапазоне параметров модели, когда $\mu s < \theta$, $\mu s (\bar{p}_0 + \bar{p}_\ell) - \bar{J} > 0$, коэффициент s находится однозначно. Первое неравенство означает $\bar{c}_0 > \bar{c}_\ell$, второе — в стационарном режиме поток из объема камеры на обе поверхности больше десорбционного потока на выходе. По известному s из соотношения (3.8) определяется комплекс Dg/\sqrt{b} .

3.2. Сопряженное уравнение

Установившийся процесс не дает информации о всех искомым величинах. Поэтому для их определения необходимо обратиться к анализу переходного процесса. Методом сопряженных уравнений получаем

$$f \equiv \int_0^\ell (c\psi)|_0^{t_*} dx - D \int_0^{t_*} \left(\psi \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_0^\ell dt + D \int_0^{t_*} \left(c \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_0^\ell dt = 0, \quad (3.10)$$

где функция $\psi(t, x)$ удовлетворяет линейному уравнению

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi - a_1 a_2 \int_t^{t_*} \exp \{ (t - \tau) a_2 \} \psi(\tau, x) d\tau. \quad (3.11)$$

Чтобы интегральное соотношение (3.10) приняло вид явного уравнения $f(D, \dots, s) = 0$, необходимо подставить $c(0, x) = 0$; $c(t_*, x)$ из (3.5); $Dc_x(t, \ell)$ из (3.4); $c(t, 0) = \bar{c}_0$ из (3.7); $Dc_x(t, 0)$ ($t > 0$) из (3.6):

$$\begin{aligned} 0 = & \int_0^\ell \psi(t_*, x) \left\{ D^{-1} [\mu s \bar{p}_\ell - \bar{J}] (x - \ell) + g \sqrt{b^{-1} \bar{J}} \right\} dx + \\ & + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) [\dot{q}_\ell - \mu s p_\ell + J] dt + (\mu s \bar{p}_\ell - \bar{J}) \int_0^{t_*} \psi(t, 0) dt + \\ & + D \int_0^{t_*} c_\ell \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_\ell dt - D \bar{c}_0 \int_0^{t_*} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0 dt = \int_0^\ell \psi(t_*, x) [\dots] dx + \\ & + (\bar{p}_\ell \mu s - \bar{J}) \int_0^{t_*} \psi(t, 0) dt - \frac{1}{\sqrt{b}} \int_0^{t_*} \dot{\psi}(t, \ell) \sqrt{J(t)} dt + \\ & + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) [-\mu s p_\ell(t) + J(t)] dt + \psi(t_*, \ell) \sqrt{b^{-1} \bar{J}} + \\ & + \frac{gD}{\sqrt{b}} \int_0^{t_*} \sqrt{J} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_\ell dt - \frac{gD}{\sqrt{b}} \sqrt{\mu s (\bar{p}_0 + \bar{p}_\ell) - \bar{J}} \int_0^{t_*} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0 dt. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Из вычислительных соображений удобно перейти к переменным

$$x_1 = \ell^2 D^{-1}, \quad x_2 = b^{-1/2}, \quad x_3 = g\ell, \quad x_4 = \mu s, \quad x_5 = a_1, \quad x_6 = a_2. \quad (3.13)$$

Поскольку давление $p_\ell(t)$ однозначно определяется по плотности потока десорбции $J(t)$ и наоборот (см. (3.2)), то входными данными для алгоритма идентификации модели считаем пару функций $p_\ell(t)$, $J(t)$.

В новых переменных уравнение (3.8), полученное в результате анализа установившегося режима проницаемости ($t \geq t_*$), примет вид

$$f_1 \equiv M + x_2 x_3 \left\{ \bar{I} - \sqrt{x_4 (\bar{p}_0 + \bar{p}_\ell) - \bar{J}} \right\} = 0, \quad M \equiv -x_1 (x_4 \bar{p}_\ell - \bar{J}),$$

где, напомним, $\bar{I} = \bar{J}^{1/2}$, $\bar{J} = \theta \bar{p}_\ell$, $\theta = 1/(\theta_0 \theta_1)$. Из представления (3.5) следует, что $M = \ell \Delta c$. Здесь Δc — падение концентрации в мембране при установившемся процессе диффузии. По физическому смыслу ресорбции выполняется неравенство $x_4 \bar{p}_\ell < \bar{I}^2 = \bar{J}$ — лишь часть водорода, десорбировавшегося с выходной поверхности мембраны, вернется обратно.

Замечание 2. В зависимости от имеющейся априорной информации следует стремиться к выравниванию порядков переменных нормировкой, например, $x_2 = 1/(\bar{I}\sqrt{b})$, $x_4 = P \equiv \mu s \bar{p}$. Можно было бы сразу остановиться на одном из вариантов приведения исходной краевой задачи к безразмерной форме. Предпочтем при необходимости подходящие комплексы параметров выделять в итоговых соотношениях, связывающих в нелинейной форме коэффициенты модели с экспериментальными данными.

Для получения других уравнений $f_i(D, b, g, s, a_1, a_2) = 0$ воспользуемся соотношением (3.12), выбирая конкретные функции $\psi(t, x)$.

Для $\psi(t, x) = \beta(t)x$ в переменных x_i ($I^2 = J$) получаем

$$f_2 \equiv M/6 + \bar{I}x_2(1 + 0.5x_3) + N = 0,$$

$$\beta = (x_5 + x_6)^{-1} [x_6 + x_5 \exp \{(x_5 + x_6)(t - t_*)\}],$$

$$N \equiv \int_0^{t_*} \left\{ \beta \left[J - x_4 p_\ell - \frac{x_2 x_3}{x_1} \left(\sqrt{x_4(\bar{p}_0 + \bar{p}_\ell)} - \bar{J} - I \right) \right] - x_2 \dot{\beta} I \right\} dt.$$

Для $\psi(t, x) = \beta(t) \cos(n\pi x/\ell)$: $n = 2m - 1$,

$$f_3 \equiv \frac{2M}{n^2 \pi^2} - x_2 \bar{I} + \int_0^{t_*} \{ \beta [x_4 p_\ell - J - M x_1^{-1}] + x_2 I \dot{\beta} \} dt = 0,$$

$$f_4 \equiv x_2 \bar{I} + \int_0^{t_*} \{ \beta [-x_4 p_\ell + J - M x_1^{-1}] - x_2 I \dot{\beta} \} dt = 0, \quad n = 2m.$$

Для $\psi(t, x) = \beta(t) \sin(n\pi x/\ell)$: $n = 2m - 1$,

$$f_5 \equiv \frac{M}{n\pi} + \frac{2\bar{I}}{n\pi} x_2 x_3 - n\pi \frac{x_2 x_3}{x_1} \int_0^{t_*} \beta \left[I + \sqrt{x_4 \bar{p}_0 - M x_1^{-1}} \right] dt = 0,$$

$$f_6 \equiv \frac{M}{n\pi} + n\pi \frac{x_2 x_3}{x_1} \int_0^{t_*} \beta \left[I - \sqrt{x_4 \bar{p}_0 - M x_1^{-1}} \right] dt = 0, \quad n = 2m.$$

В полученных выражениях f_3, \dots, f_6 функция $\beta(t)$ определяется как и для метода ТДС (сопряженные уравнения совпадают при $T(t) = \bar{T} = \text{const}$):

$$\beta = (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1} [(x_6 - \lambda_1) \exp\{\lambda_1(t - t_*)\} - (x_6 - \lambda_2) \exp\{\lambda_2(t - t_*)\}],$$

$$2\lambda_{1,2} = x_5 + x_6 + n^2 \pi^2 x_1^{-1} \mp [4x_5 x_6 + (x_5 - x_6 + n^2 \pi^2 x_1^{-1})^2]^{1/2}.$$

Меняя в последних формулах, определяющих $\beta(t)$, знак перед x_1 и заменяя $n^2\pi^2$ на единицу, получаем для функции $\psi(t, x) = \beta(t) \exp\{-x/\ell\}$

$$f_7 \equiv M - x_2 x_3 \bar{I}(1 - e) + x_2 \bar{I} + \int_0^{t_*} \{ \beta [-x_4 p_\ell + J - e M x_1^{-1} + \\ + x_2 x_3 x_1^{-1} e \sqrt{x_4 \bar{p}_0 - M x_1^{-1}} - x_2 x_3 x_1^{-1} I] - x_2 I \dot{\beta} \} dt = 0.$$

Аналогичные формулы можно выписать для вариантов $\psi = \beta \cos(n\pi x/2\ell)$, $\psi = \beta(t) \sin(n\pi x/2\ell)$, n — нечетное. Или для $\psi = \beta(t) \cos \sigma x$ ($\sin \sigma x$), $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$ с произвольным σ и соответствующими $\beta(t)$.

Соотношения нетрудно модифицировать для «каскадного» эксперимента: после t_* скачкообразно повышаем давление \bar{p}_0 до нового уровня и считаем t_* временем начала нового эксперимента ($t_* = 0$). При этом вместо начальных данных $c(0, x) = 0$ следует использовать $\varphi(x) = c(t_*, x)$, а в правой части уравнения диффузии (3.1) появится дополнительное слагаемое $a_1 \exp\{-a_2 t\} \varphi(x)$. Формулы для $\psi(t, x)$ останутся без изменений.

Алгоритм идентификации в общем случае состоит в выборе уравнений $f_i = 0$ при различных n и применении МНК: $F = f_1^2 + \dots + f_k^2 \rightarrow \min$ на заданном компакте допустимых значений параметров. Решения $\psi(t, x)$ линейного сопряженного уравнения без краевых условий играют роль «пространства пробных функций». Повторные эксперименты при различных температурах \bar{T} дают возможность оценить значения $D_0, E_D, \dots, s_0, E_s$.

Замечание 3. Формально $J = [\dot{p}_\ell + p_\ell/\theta_0]/\theta_1$, хотя плотность десорбции по давлению определяется из интегрального уравнения (обратная задача, которую считаем вспомогательной). Обычно полагают $J(t) \approx \theta p_\ell(t)$ ($\theta = 1/\theta_0\theta_1$) и пренебрегают ресорбцией на выходе ($\mu s p_\ell \approx 0$). Вычисление значений F основано на квадратурных формулах, можно применять градиентные алгоритмы, явно выписывая производные функций f_i по x_j . Если $J(t)$ регистрируется в относительном масштабе, то в итоговых формулах делаем подстановку $J(t) = \theta p_\ell(t)$, считая θ дополнительным параметром.

Сформулируем поэтапно общую схему идентификации.

- 1) После регистрации $p_\ell(t)$ и определения $J(t)$ на отрезке времени $[0, t_*]$ давление напуска увеличиваем и фиксируем новое установившееся давление. По парам значений \bar{p}_{0i} , $\bar{p}_{\ell i}$ и \bar{J}_i , подставляя их в уравнение стационара (3.8) ($f_1 = 0$), находим коэффициент s и комплекс Dg/\sqrt{b} . В новых переменных: $y_1 = x_4 = \mu s$ и $y_2 = x_2 x_3 / x_1 = Dg/\sqrt{b}\ell$.
- 2) Подставим в уравнения $f_2 = 0, \dots$ значения y_1, y_2 и заменим величину $x_2 x_3$ на $x_1 y_2$. Выбирая f_i ($i = 1, \dots, 4$), задачу $F = f_1^2 + \dots + f_k^2 \rightarrow \min$ решаем численно на заданном компакте $M = \{(x_1, x_2, x_5, x_6)\}$.

Следует использовать любую информацию, которая могла бы понизить размерность обратной задачи параметрической идентификации. В частности, целесообразно провести дополнительный эксперимент насыщения-дегазации. При той же температуре \bar{T} создадим с обеих сторон пластины давление \bar{p} . Со временем установятся равновесные концентрации атомов H в растворе и ловушках: \bar{c} , \bar{z} ($a_1\bar{c} = a_2\bar{z}$). Модель ориентирована на диапазон, когда $\bar{c} + \bar{z} \propto \sqrt{\bar{p}}$. Приравнявая нулю производные, получим:

$$\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2, \quad \bar{c} = g \bar{q} \Rightarrow \bar{c} = \frac{g \sqrt{\mu s \bar{p}}}{\sqrt{b}}, \quad \bar{c} + \bar{z} = \gamma \sqrt{\bar{p}}, \quad \gamma \equiv \frac{a_1 + a_2}{a_2} \cdot \frac{g \sqrt{\mu s}}{\sqrt{b}}.$$

Общую концентрацию $\bar{c} + \bar{z}$ определяем по дегазации, откуда известен коэффициент растворимости γ . Когда значения s и Dg/\sqrt{b} найдены из стационаров, можно выразить $\gamma = \gamma(D, a_1, a_2)$ и исключить $x_6 = a_2$ из набора $\{x_1, x_2, x_5, x_6\}$. В случае $a_i = 0$ имеем $\gamma = g \sqrt{\mu s/b}$, что позволяет определить коэффициент диффузии D , а значит и $g\sqrt{b}$. Остается по переходному процессу разделить параметры g и b (из дополнительного уравнения).

Если влияние дефектов второстепенно, то сначала полагаем $a_i = 0$, что приводит к значительным упрощениям. Значения D , b , g , s принимаем за начальные приближения и далее ограничиваемся локальными вариациями.

Итерационное уточнение. В общем случае даже в интегральных соотношениях стационарное упрощение (3.3), (3.6) на входной стороне пластины может оказаться слишком грубым. В тождестве (3.10) такая аппроксимация позволила конкретизировать выражение

$$D \int_0^{t_*} \psi(t, 0) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 dt - D \int_0^{t_*} c(t, 0) \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0 dt.$$

При этом завышалась концентрация $c(t, 0)$ ($\leq \bar{c}_0$) и занижался входной поток $-Dc_x(t, 0)$ ($\geq \bar{J} - \mu s \bar{p}_\ell = \mu s \bar{p}_0 - b \bar{q}_0^2$). Общая реакция выражения на такие замены зависит от выбора сопряженной функции $\psi(t, x)$.

Следующий шаг итерационных уточнений состоит в подстановке в сопряженное тождество (3.10) вместо $Dc_x(t, 0)$ выражения $\dot{q}_0 - \mu s \bar{p}_0 + b \bar{q}_0^2$ в соответствии с граничным условием. Слагаемое с производной \dot{q}_0 преобразуем интегрированием по частям. И только затем в интегралах заменяем $c_0(t) = g q_0(t) \approx \bar{c}_0$. Более точную верхнюю оценку функции $q_0(t)$ дает решение $\tilde{q}(t)$ уравнения $\dot{q}(t) = b \bar{q}_0^2 - b q^2(t)$, $q(0) = 0$. По построению $\bar{q}_0 = \bar{q}_0(\bar{p}_\ell, \bar{J})$ и достаточно точное установление $\tilde{q}(t) \approx \bar{q}_0$ ($\tilde{q} \uparrow \bar{q}_0$) происходит значительно раньше t_* . Можно замедлить рост функции $\tilde{q}(t)$ положительным множителем: $\dot{q}(t) = \xi(t)[b \bar{q}_0^2 - b q^2(t)]$ (например, $\xi = t/t_*$). Следующую итерацию проводим методом «предиктор-корректор»: $\dot{q}(t) = b \tilde{q}^2(t) - b q^2(t)$. Получаем уточненную (но более громоздкую) систему уравнений $f_i(D, g, b, s) = 0$.

Несколько иной вариант состоит в аппроксимации

$$-Dc_x(t, 0) \approx \varkappa(t) \in [\mu s \bar{p}_0 - b \bar{q}_0^2, \mu s \bar{p}_0], \quad (\varkappa(t) \downarrow \mu s \bar{p}_0 - b \bar{q}_0^2, t \rightarrow t_*)$$

и выборе $\tilde{q}(t)$ решением уравнения Риккати $\dot{q} = \mu s \bar{p}_0 - b q^2 - \varkappa$, $q(0) = 0$. Приближение $\tilde{q}(t)$ позволяет с самого начала линеаризовать краевую задачу, заменив выражение $b q_\ell^2(t)$ на $J_\ell(t)$, а $q_0^2(t)$ на $q_0(t) \tilde{q}(t)$. Более подробно способы приближения концентрации $c_0(t) = c(t, 0)$ излагаются в разделе 4.

Имея оценки $\{D, g, b, s\}$, численно решаем исходную краевую задачу, не прибегая к стационарному упрощению на входе, и заменяем $c(t, 0)$ полученными значениями. Можно использовать и $c_x(t, 0)$. Такая схема является применением методов простой итерации и «предиктор-корректор».

3.3. Метод проницаемости для ОД-модели

Стационарный режим. Полагаем, что десорбция объемная (b — эффективный коэффициент рекомбинации), нет существенного накопления атомов водорода на поверхности, влияние дефектов — второстепенный фактор (подлежащий оценке после определения основных параметров диффузии и десорбции), ресорбция на выходе пренебрежимо мала. Предварительно мембрана обезводорожена: $c(0, x) = 0$. С входной стороны поддерживается постоянное относительно большое давление \bar{p}_0 , обеспечивающее быстрое установление концентрации: $c(t, 0) = \bar{c}_0 > 0$ ($t > \varepsilon_*$, $0 < \varepsilon_* \ll t_*$). Согласование начальных и граничных условий при $\varepsilon_* \rightarrow +0$ понимаем в смысле теории обобщенных решений краевых задач. В принятых предположениях

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = b \bar{c}_0^2 - \mu s \bar{p}_0, \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell = -b c_\ell^2, \quad t > \varepsilon_*.$$

Поскольку величины \bar{p}_0 , \bar{c}_0 постоянны, то $Dc_x(t, 0) = -\bar{J}$, $t > \varepsilon_*$, где \bar{J} — установившаяся плотность десорбции водорода $J(t) = b c_\ell^2(t)$. Все параметры соответствуют температуре образца $T(t) = \bar{T}$. Практически на входе быстро устанавливается концентрация и проникающий поток, причем концентрация \bar{c}_0 меньше равновесной, которая определяется равенством $\mu s \bar{p}_0 = b \bar{c}_0^2$. Всплеск потока $J_0(t) = -Dc_x(t, 0)$, $t \in [0, \varepsilon_*]$, не всегда можно считать малым даже в интегральном измерении (см. раздел 4).

Стационарному режиму проницаемости соответствует $t \geq t_*$ и

$$c(t, x) = B_* - A_* x, \quad B_* = \bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})}, \quad A_* = -c_x = D^{-1} \bar{J}.$$

Из соотношения $\bar{J} = b \bar{c}_0^2$ получаем уравнение

$$\sqrt{\bar{J}} - \sqrt{\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}} + \ell \sqrt{b} D^{-1} \bar{J} = 0. \quad (3.14)$$

В безразмерной форме имеем $\sqrt{\zeta - 1} - 1 = v_1/v_2$, где отношение $\zeta = P/\bar{J}$ ($P \equiv \mu s \bar{p}_0$, $\bar{J} < P/2$) характеризует пропускную способность мембраны, а $v_1 = \sqrt{b\bar{J}}$ и $v_2 = D/\ell$ — «скорости» десорбции диффузии.

Будем ориентироваться на каскадный эксперимент проницаемости: после выхода на стационар \bar{J} резко повышаем давление до уровня $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0$ и ждем нового установления $J = \bar{J}^+ > \bar{J}$. Следовательно, имеем два уравнения вида (3.14) для оценки значений параметров модели D , b , s . Однозначно определяются коэффициент прилипания s и комплекс D/\sqrt{b} .

Пусть известна растворимость γ : $\mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 \Rightarrow \bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}}$, $\gamma \equiv \sqrt{\mu s/b}$. Тогда параметры модели находятся единственным образом. Дополнительные уравнения необходимы для «усреднения» погрешностей и экономии на эксперименте насыщения-дегазации. Кроме того, перепада давлений $\bar{p}_0^+ - \bar{p}_0$ может не хватить для хорошей обусловленности системы уравнений (3.14).

Время запаздывания. Рассмотрим предельную аппроксимацию краевой задачи при $\varepsilon_* = 0$. Поскольку потоки заданы (с точностью до значений параметров), то с помощью функции Грина [56] запишем

$$c(t, x) = \bar{J} \int_0^t G(x, t; 0, \tau) d\tau - \int_0^t J(\tau) G(x, t; \ell, \tau) d\tau, \quad t > 0,$$

$$G(x, t; y, \tau) = \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D}{\ell^2} (t - \tau) \right\} \cos \frac{n\pi x}{\ell} \cos \frac{n\pi y}{\ell}.$$

Отсюда получаем представления для граничных концентраций:

$$\bar{c}_0 = c_0(t) = \bar{J} \int_0^t \varphi_2(t, \tau) d\tau - \int_0^t J(\tau) \varphi_1(t, \tau) d\tau, \quad t > 0,$$

$$\sqrt{b^{-1}J} = c_\ell(t) = \bar{J} \int_0^t \varphi_1(t, \tau) d\tau - \int_0^t J(\tau) \varphi_2(t, \tau) d\tau,$$

$$\varphi_1(t, \tau) = \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \Phi(t, \tau), \quad \Phi(t, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D}{\ell^2} (t - \tau) \right\} (-1)^n,$$

$$\varphi_2(t, \tau) = \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \Psi(t, \tau), \quad \Psi(t, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D}{\ell^2} (t - \tau) \right\}.$$

Перепишем формулу для $c_0(t)$ в виде

$$\int_0^t J(\tau) d\tau = -2 \int_0^t J(\tau) \Phi(t, \tau) d\tau + \bar{J} \ell \int_0^t \varphi_2(t, \tau) d\tau - \bar{c}_0 \ell. \quad (3.15)$$

Слева — количество атомов водорода, десорбировавшихся с единичной площади выходной стороны мембраны. Найдем асимптотику

$$S(t) \equiv \int_0^t J d\tau = Bt - A + \varepsilon(t), \quad \varepsilon(t) \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty, \quad \varepsilon(t) \rightarrow A, \quad t \rightarrow 0.$$

Поскольку функция $J(t)$, монотонно возрастая, стремится к \bar{J} , то должно выполняться $B = \bar{J}$. Остается вычислить значение A . Прямая $\bar{J}t - A$ является асимптотой для $S(t)$ при $t \rightarrow +\infty$. Точка пересечения прямой с осью t называется временем запаздывания [48, стр.158]. Считаем эту величину известной по экспериментальным данным $J(t)$, $t > 0$, $J(t) \approx \bar{J}$, $t \geq t_*$.

Перейдем к техническим выкладкам. Начнем с интеграла от φ_2 :

$$\int_0^t \varphi_2(t, \tau) d\tau = \frac{t}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} [1 - \exp\{-\mu_n t\}], \quad \mu_n = \frac{n^2 \pi^2 D}{\ell^2}.$$

Поскольку нас интересует асимптотика при $t \rightarrow +\infty$, то вычислим

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} = \frac{\ell^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\ell^2}{\pi^2 D} \frac{\pi^2}{6} = \frac{\ell^2}{6D}.$$

Найдем асимптотику для интеграла от $J\Phi$, учитывая, что $J = \bar{J} - \vartheta$, где $\vartheta(t)$ — функция, монотонно убывающая от значения \bar{J} до нуля:

$$\begin{aligned} \int_0^t J(\tau) \Phi(t, \tau) d\tau &= \bar{J} \int_0^t \Phi(t, \tau) d\tau - \int_0^t \vartheta(\tau) \Phi(t, \tau) d\tau, \\ \int_0^t \Phi(t, \tau) d\tau &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\mu_n} [1 - \exp\{-\mu_n t\}] = \\ &= \frac{\ell^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} + \xi(t) = -\frac{\ell^2}{12D} + \xi(t), \quad \xi(t) \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Интеграл от произведения $\vartheta\Phi$ стремится к нулю при $t \rightarrow +\infty$, поскольку $\forall \delta > 0 \exists t_\delta > 0: t \geq t_\delta \Rightarrow 0 < \vartheta(t) < \delta$. Действительно, при оценивании сверху этого интеграла у только что подсчитанного интеграла от Φ появится множитель δ на промежутке времени $[t_\delta, +\infty)$.

После проведенных вычислений и оценок получаем

$$S(t) = \bar{J} \frac{\ell^2}{6D} + \bar{J} \ell \left[\frac{t}{\ell} + \frac{2}{\ell} \cdot \frac{\ell^2}{6D} \right] - \bar{c}_0 \ell + \varepsilon(t) = \bar{J}t - A + \varepsilon(t), \quad (3.16)$$

где $A = \bar{c}_0 \ell - \bar{J} \ell^2 / (2D)$. Отсюда находим время запаздывания

$$t_0 = \frac{A}{\bar{J}} = \frac{\bar{c}_0 \ell}{\bar{J}} - \frac{\ell^2}{2D}, \quad \bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})}. \quad (3.17)$$

Отметим, что величина A имеет простой физический смысл:

$$A = \int_0^\ell c(t_*, x) dx = \int_0^\ell [\bar{c}_0 - D^{-1} \bar{J} x] dx,$$

т. е. это количество атомов водорода в мембране в режиме стационарной проницаемости. Поверхности (при $x = 0, \ell$) считаем единичными, иначе имеем в виду «единичный столбик». Численно значение $A = \bar{J} t_0$ определяется по графику функции $S(t)$: $S(t_*) = (t_* - t_0) \bar{J}$ в силу $\dot{S} \approx \bar{J}$, $t \geq t_*$.

Подставим асимптотику $S(t) \sim \bar{J} t - A$ в выражение $\sqrt{J/b} = c_\ell$:

$$\begin{aligned} \sqrt{b^{-1} J(t)} &= \bar{J} \int_0^t \varphi_1(t, \tau) d\tau - \int_0^t J(\tau) \varphi_2(t, \tau) d\tau, \\ \sqrt{b^{-1} J} &= \bar{J} \left[\frac{t}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\mu_n} + \varepsilon_1(t) \right] - \frac{2}{\ell} \int_0^t (\bar{J} - \vartheta) \Psi(t, \tau) d\tau - \\ &- \frac{1}{\ell} \int_0^t J(\tau) d\tau = \bar{J} \frac{t}{\ell} - \bar{J} \frac{\ell}{6D} - \frac{1}{\ell} (\bar{J} t - A) - \bar{J} \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} + \varepsilon_2(t), \\ \ell \sqrt{b^{-1} J} &= -\frac{\bar{J} \ell^2}{6D} + A - \frac{\bar{J} \ell^2}{3D} + \varepsilon_3 = -\frac{\bar{J} \ell^2}{D} + \ell \sqrt{b^{-1} (\mu_s \bar{p}_0 - \bar{J})} + \varepsilon_3(t). \end{aligned}$$

В пределе $t \rightarrow +\infty$ приходим к стационарному соотношению (3.14).

Обратимся ко второму этапу эксперимента, когда по достижении значения $J(t_*) \approx \bar{J}$ на входе скачкообразно увеличивается давление напуска с уровня \bar{p}_0 до $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0$. Разница в том, что теперь не нулевое начальное распределение водорода, а линейное стационарное. Сделаем замену

$$\hat{c}(t, x) = c(t, x) - c(t_*, x), \quad c(t_*, x) = \bar{c}_0 - D^{-1} \bar{J} x, \quad t \geq t_*,$$

и перенесем начало отсчета времени в t_* . Для разности концентраций \hat{c} получаем прежнюю краевую задачу. Для приращения функции $S(t)$ после $t = t_*$ (в новой системе отсчета времени $t_* = 0$) имеем представление

$$\begin{aligned} \Delta S(t) &= \int_0^t \Delta J(\tau) d\tau = t \Delta \bar{J} - A + \varepsilon(t), \quad \Delta J(t) = J(t) - \bar{J}, \\ \Delta \bar{J} &= \bar{J}^+ - \bar{J}, \quad A = \Delta \bar{c}_0 \ell - \Delta \bar{J} \ell^2 [2D]^{-1}, \quad \Delta \bar{c}_0 = \bar{c}_0^+ - \bar{c}_0. \end{aligned}$$

Время запаздывания $\Delta t_0 = \Delta \bar{c}_0 \ell / \Delta \bar{J} - \ell^2 / (2D)$ (в новых координатах $t, \Delta S$). Смысл величины A : это «добавочное» количество H в единичном столбике по толщине мембраны по сравнению с первым стационаром.

Для решения задачи идентификации введем новые переменные x_i :

$$x_1 = \ell^2 D^{-1}, \quad x_2 = \ell b^{-1/2}, \quad x_3 = \ell \bar{c}_0, \quad x_4 = \ell \bar{c}_0^+.$$

Тогда преобразованные уравнения (3.14), (3.17) линейные:

$$\begin{cases} \bar{J}x_1 + \bar{I}x_2 - x_3 = 0, & 2x_3 - \bar{J}x_1 = 2\bar{J}t_0, \quad I \equiv \sqrt{\bar{J}}, \\ \bar{J}^+x_1 + \bar{I}^+x_2 - x_4 = 0, & 2(x_4 - x_3) - \Delta\bar{J}x_1 = 2\Delta t_0\Delta\bar{J}. \end{cases}$$

По двум стационарам и t_0 , Δt_0 находим значения x_1 , x_2 , x_3 , x_4 и соответственно D , b , s . Искомых значений три, а переменных четыре: система получается линейной и два значения s косвенно позволяют судить о влиянии погрешностей. Если падающий на поверхность поток $\mu s \bar{p}_0$ значительно больше проникающего диффузионного, то $x_3 = \ell \bar{c}_0 = x_5 \sqrt{\mu \bar{p}_0} \ell$, $x_5 \equiv \sqrt{s/b}$. При этом выполняется равенство $x_4^2 = x_5^2 \mu \bar{p}_0^+ \ell^2$ и можно ограничиться тремя линейными уравнениями по x_1 , x_2 , x_5 . Вариант $\mu s \bar{p} \gg J$ соответствует локально равновесной входной концентрации $c_0 = \bar{c}$ ($\mu s \bar{p}_0 = b \bar{c}^2$).

Вычисления целесообразно проводить с нормированными величинами. Фиксируем характерные по порядку значения \tilde{D} , \tilde{b} , \tilde{s} и преобразуем уравнение стационара (3.14), поделив его на первое слагаемое:

$$1 - \sqrt{\zeta_3 z_3 - 1} + \zeta Z = 0, \quad D = \tilde{D} z_1, \quad b = \tilde{b} z_2, \quad s = \tilde{s} z_3, \quad (3.18)$$

$$Z \equiv z_1^{-1} \sqrt{z_2}, \quad \zeta_3 \equiv \mu \tilde{s} \bar{p}_0 \bar{J}^{-1}, \quad \zeta \equiv \bar{I} \tilde{b}^{1/2} \tilde{D}^{-1}, \quad I \equiv \sqrt{\bar{J}}.$$

Из двух таких уравнений (второе для пары \bar{p}_0^+ , \bar{J}^+) исключаем линейно входящий комплекс Z и вычисляем значение z_3 . Когда $\mu s \bar{p} \gg J$ ($\zeta_3 z_3 \gg 1$), то система линейна по $\sqrt{z_3}$, Z . Далее, домножая выражение (3.17) для времени запаздывания t_0 на D/ℓ^2 , с учетом соотношения (3.18) получаем

$$\zeta_1 z_1 = \sqrt{\zeta_3 z_3 - 1} [\zeta Z]^{-1} - 0.5 = 0.5 - [\zeta Z]^{-1}, \quad \zeta_1 \equiv \tilde{D} t_0 \ell^{-2}. \quad (3.19)$$

Отсюда при уже известных величинах z_3 , $Z \equiv z_1^{-1} \sqrt{z_2}$ находим значения z_1 и исходных переменных: $z_3 \mapsto s$, $z_1 \mapsto D$, $z_1 Z = \sqrt{z_2} \mapsto b$.

Замечание 4. Укажем необходимую корректировку для случая, когда материал и толщина пластины ℓ таковы, что при давлении \bar{p}_0 установление $c_0 \approx \bar{c}_0$ нельзя считать быстрым, но имеется возможность по расходу водорода оценить входной поток $J_0(t) = -D c_x(t, 0)$. Из граничного условия следует, что рост концентрации $c_0(t)$ до уровня \bar{c}_0 сопровождается падением $J_0(t)$ до уровня \bar{J} : $J_0(t) = \bar{J} + \xi(t)$, $\xi(t)$ — положительная функция, монотонно стремящаяся к нулю. Вместо уравнения (3.15) получим

$$\int_0^t J \, d\tau - \int_0^t J_0 \, d\tau = -2 \int_0^t J_0(\tau) \Phi(t, \tau) \, d\tau + 2 \int_0^t J_0(\tau) \Psi(t, \tau) \, d\tau - c_0(t) \ell.$$

Асимптотика (3.16) при $t \rightarrow +\infty$ остается в силе, только вместо слагаемого $\bar{J}t$ будет интеграл от функции $J_0(\tau)$, $\tau \in [0, t]$. Для «приращения» $S(t) - S_0(t)$ имеем выражение $-G + \varepsilon(t)$, т.е. горизонтальную асимптоту. Константу $G > 0$ следует использовать вместо времени запаздывания.

Сопряженные уравнения. На решениях уравнения $\psi_t = -D\psi_{xx}$

$$0 = \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi \left[\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] dx dt = \int_0^\ell (\psi c)|_{t=0}^{t_*} dx - \\ - D \int_0^{t_*} \left(\psi \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=0}^\ell dt + D \int_0^{t_*} \left(c \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{x=0}^\ell dt.$$

Используем выражения $c(0, x) = 0$, $c(t_*, x) = \bar{c}_0 - x\bar{J}/D$, $c(t, 0) = \bar{c}_0$ ($t > 0$), $Dc_x(t, 0) = -\bar{J}$, $Dc_x(t, \ell) = -J(t)$, $c^2(t, \ell) = J(t)/b$:

$$\int_0^\ell \psi(t_*, x) [\bar{c}_0 - D^{-1}\bar{J}x] dx + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) J(t) dt - \\ - \bar{J} \int_0^{t_*} \psi(t, 0) dt + D \int_0^{t_*} \sqrt{b^{-1}J} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_\ell dt - D\bar{c}_0 \int_0^{t_*} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0} dt = 0.$$

Остается выбрать функции $\psi(t, x)$. Начнем с простейшей $\psi = 1$:

$$f_1 \equiv S_* - \bar{J}t_* + A = 0, \quad A \equiv \bar{c}_0\ell - \bar{J} \frac{\ell^2}{2D}, \quad S_* \equiv \int_0^{t_*} J dt, \quad (3.20)$$

$\bar{c}_0^2 = (\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})/b$. Вариант $\psi = 1$ соответствует материальному балансу, если вспомнить физический смысл A . Сравнение с выражением для времени запаздывания (3.17) дает асимптотическое равенство $S_* = (t_* - t_0)\bar{J}$.

Рассмотрим еще одну простую сопряженную функцию $\psi = x/\ell$:

$$f_2 \equiv \frac{\bar{c}_0\ell}{2} - \frac{\bar{J}\ell^2}{3D} + S_* + \frac{DS_{1/2}^*}{\ell\sqrt{b}} - Dt_* \frac{\bar{c}_0}{\ell} = 0, \quad S_{1/2}^* \equiv \int_0^{t_*} I dt. \quad (3.21)$$

Аналогично уточняются варианты $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$, $\beta(t) \sin \sigma x$ (cos).

Без принципиальных изменений используется информация $J(t)$ ($t \geq t_*$), когда изменяется давление напуска ($\bar{p}_0 \rightarrow \bar{p}_0^+$). Разница лишь в том, что вместо $c(0, x) = 0$ имеем стационарное распределение $c(t_*, x)$. Чтобы не усложнять обозначения, перенесем отсчет времени: $t_* = 0$. В выкладках нужно учесть дополнительный интеграл от функции $-\psi(0, x)c(0, x)$. В f_1 следует значение \bar{J} заменить на \bar{J}^+ ; в A — величины \bar{c}_0 , \bar{J} на $\Delta\bar{c}_0$, $\Delta\bar{J}$; $t_* \rightarrow \Delta t_*$ — время выхода на новый стационар \bar{J}^+ . Такие же (как и в A) изменения в первых двух слагаемых f_2 , а в последнем слагаемом $\bar{c}_0 \rightarrow \bar{c}_0^+$.

Перейдем к нормировке. В переменных z_i материальный баланс $f_1 = 0$ запишется в форме (3.19), где $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$. Уравнение $f_2 = 0$:

$$\frac{S_*}{\bar{J}} + \frac{1}{\zeta Z} \cdot \frac{S_{1/2}^*}{\bar{I}} = \frac{\sqrt{\zeta_3 z_3 - 1}}{\zeta Z} t_* + \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\bar{D}} \left[2 - \frac{3}{\zeta Z} \sqrt{\zeta_3 z_3 - 1} \right]. \quad (3.22)$$

Подставляя выражение $\sqrt{\dots}/\zeta Z$ из стационара (3.18), упрощаем:

$$\frac{S_*}{\bar{J}} + \frac{1}{\zeta Z} \cdot \frac{S_{1/2}^*}{\bar{I}} = \frac{\zeta Z + 1}{\zeta Z} t_* - \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\bar{D}} \cdot \frac{\zeta Z + 3}{\zeta Z}. \quad (3.23)$$

Теперь достаточно одного переходного процесса: из уравнения (3.19) выражаем $Z = Z(z_1)$, подставляем в соотношение (3.23) и находим z_1 . Остается по известному Z определить z_3 из стационара (3.18) и z_2 : $\sqrt{z_2} = z_1 Z$.

Проинтерпретируем метод сопряженных уравнений как технику вывода асимптот. Связь между материальным балансом ($\psi = 1$) и временем запаздывания t_0 уже выяснена. Значения z_3 и Z считаем известными по стационарным режимам из системы двух уравнений (3.18). От экспериментальных данных зависят значения ζ , ζ_i . Справа в соотношении (3.22) — прямая вида $A_* t_* + B_*$. Следовательно, величина $G(t) = S(t)/\bar{J} + S_{1/2}(t)/(\zeta Z \bar{I})$ (сначала нормируем J/\bar{J} , I/\bar{I} , а потом интегрируем) к моменту t_* «выходит» на асимптоту. На самом деле выход на стационарный режим водородопроницаемости асимптотический (по крайней мере в модели), поэтому момент времени t_* , когда приближенные соотношения заменяются равенствами, достаточно условен. По данным $J(t)$ строим график $G(t)$ и находим точку пересечения асимптоты с осью времени (учитывая стационар (3.18)):

$$\tilde{t}_0 = \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\bar{D}} \left[3 - \frac{2\zeta Z}{\sqrt{\zeta_3 z_3 - 1}} \right] = \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\bar{D}} \cdot \frac{\zeta Z + 3}{\zeta Z + 1}. \quad (3.24)$$

Отсюда последовательно определяем $\{\tilde{t}_0, z_3, Z\} \mapsto z_1 \mapsto \sqrt{z_2} = z_1 Z$.

Укажем еще одну модификацию алгоритма оценивания коэффициентов модели D , b , s . Перепишем соотношение (3.23) в форме

$$t_{01} + \frac{t_{02}}{\zeta Z} = \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\bar{D}} \cdot \frac{\zeta Z + 3}{\zeta Z}, \quad t_{01} \equiv t_* - S_* \bar{J}^{-1}, \quad t_{02} \equiv t_* - S_{1/2}^* \bar{I}^{-1}.$$

Времена запаздывания $t_{01} = t_0$ и t_{02} определяются по данным $J(t)$, $I(t)$ (графикам функций $S(t)$, $S_{1/2}(t)$). Подставляя выражение $Z(z_1)$ из уравнения (3.19), вычисляем значение z_1 , затем $Z \mapsto z_3$ в силу стационара (3.18) и $\sqrt{z_2} = z_1 Z$. Достаточно одного переходного процесса.

Такая интерпретация сопряженных уравнений может повысить точность оценивания. Отметим, что величина $\ell^2/6D$ ($D = \bar{D}z_1$) равна времени запаздывания в простейшей модели водородопроницаемости [48, с. 159].

Если в интегралах принятые аппроксимации $c_0(t) \approx \bar{c}_0$, $-Dc_x(t, 0) \approx \bar{J}$ слишком грубы, то применяем итерационный процесс. При текущих оценках параметров находим численно решение задачи с исходным граничным условием $Dc_x(t, 0) = bc_0^2(t) - \mu s \bar{p}_0$ ($t > 0$). Подстановка полученных значений $c_0(t)$, $c_x(t, 0)$ в сопряженное тождество приводит к корректировке уравнений $f_i(D, b, s) = 0$. Иной вариант: предварительно исключив $Dc_x(t, 0)$ в силу граничного условия, итерации проводить только по $c_0(t)$ (см. § 4).

Уточнение ОД-модели. В отсутствие входных данных $c_0(t)$, $-Dc_x(t, 0)$ предполагалось следующее: в интегральных соотношениях можно считать, что при достаточно высоком давлении напуска \bar{p}_0 происходит относительно быстрое локальное ($x = 0$) установление стационарной водородопроницаемости $c_0(t) \rightarrow \bar{c}_0$, $-Dc_x(t, 0) \rightarrow \bar{J}$. На начальном этапе образуется скачок приповерхностной концентрации и формально величина $-Dc_x(t, 0)$ может оказаться сколь угодно большой (δ -образной), давая даже на относительно малом отрезке времени существенную интегральную составляющую. Подчеркнем: это в модели, хотя закон Фика не формулируется в бесконечном диапазоне градиента концентрации, и каждый материал имеет ограниченную «входную пропускную способность». Так что приближение локального установления вполне работоспособно. Можно воспользоваться схемой аппроксимации, используя функцию Грина второй краевой задачи ($Dc_x|_0 = -J_0(t)$, $Dc_x|_\ell = -J_\ell(t)$) аналогично выкладкам для метода ТДС. В представление концентрации $c(t, 0)$ подставляем известную из эксперимента функцию $J_\ell(t)$ и заменяем $J_0(t)$ на $\mu s \bar{p}_0 - bc_0^2(t)$, что приводит к уравнению для $c_0(t)$ (ограничимся частичными суммами рядов).

Приведем вариант модели с учетом динамики на входе. Выделив тонкий приповерхностный слой толщины $\lambda \ll \ell$, запишем баланс [68, с. 34]:

$$\lambda \dot{c}_0(t) = \mu s \bar{p}_0 - bc_0^2(t) + Dc_x(t, 0), \quad c_0(0) = 0. \quad (3.25)$$

Краевые условия согласованы, но в общем случае $\dot{c}_0(0) \gg 1$.

На решениях сопряженного уравнения $\psi_t = -D\psi_{xx}$ имеем тождество

$$0 = \int_0^\ell \psi(t_*, x) [\bar{c}_0 - xD^{-1}J] dx + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) J(t) dt + D \int_0^{t_*} \psi_x(t, \ell) \sqrt{b^{-1}J} dt - \\ - D \int_0^{t_*} c_0(t) \psi_x(t, 0) dt + \int_0^{t_*} \psi(t, 0) [\lambda \dot{c}_0 - \mu s \bar{p}_0 + bc_0^2] dt.$$

Интегрированием по частям избавляемся от производной \dot{c}_0 и конкретизируем $\psi = 1, x/\ell, \beta(t) \exp\{\sigma x\}$. Остается только аппроксимировать функцию $c_0(t)$ в отсутствие измерений на входе. Если в (3.25) положить

$-Dc_x(t, 0) = \bar{J}$, то получим завышенную оценку $c_0(t)$, увеличив её скорость роста. Компенсируем это заменой $c_0^2(t)$ на $c_0(t)\bar{c}_0$. Получаем приближение

$$\lambda \dot{c}_0(t) = \mu s \bar{p}_0 - b \bar{c}_0 c_0(t) - \bar{J} \Rightarrow c_0(t) = \bar{c}_0 [1 - \exp\{-b \bar{c}_0 \lambda^{-1} t\}].$$

Уровень насыщения сохраняется: $c_0(0) = 0 \rightarrow \bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})}$.

Итерации можно продолжить: $c_0^2(t)$ заменяем на $c_0(t)\bar{c}_0 [1 - \exp\{-b \bar{c}_0 \lambda^{-1} t\}]$.

Растворимость γ позволяет заменить μs на $b\gamma^2$. Тогда уравнение стационара, которое остается прежним, дает зависимость $D = D(b)$. Пусть давление \bar{p}_0 неизменно и λ также подлежит оценке. Сопряженное уравнение для $\psi = 1$ линейно по λ ($t_* \gg 1$), откуда $\lambda = \lambda(b)$. Остается подставить эти выражения в уравнение, например, для $\psi = x/\ell$ и решить скалярное уравнение (пусть и несколько громоздкое) численно относительно b .

В [68] приводится анализ водородопроницаемости в зависимости от транспортного параметра $W = b\bar{c}\ell/D$ ($\bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}}$). Показано, что с погрешностью менее 1% при $W < 10^{-2}$ поток лимитирует поверхность (SLR), а при $W > 10^4$ — диффузия (DLR). В принятой модели $\gamma = \sqrt{\mu s/b}$. Предельные режимы упрощают оценку параметров. В частности, в DLR коэффициент диффузии определяется по запаздыванию $t_0 = \ell^2/(6D)$. Выше рассматривается именно промежуточный диапазон, когда объемные и поверхностные процессы в совместной динамике описывают водородопроницаемость.

3.4. Метод проницаемости для ПД-модели

Придерживаемся независимого стиля изложения. Дефекты металла и сорбцию водорода считаем несущественными. Рассмотрим в замыкании $\bar{Q}_+ = [0, t^+] \times [0, \ell]$ следующую модель водородопроницаемости:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in Q_+, \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, \ell], \quad (3.26)$$

$$c_0(t) = c(t, 0) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = c(t, \ell) = g(T)q_\ell(t), \quad (3.27)$$

$$c_0(0) = \varphi(0) = g(T_0)q_0(0), \quad c_\ell(0) = \varphi(\ell) = g(T_0)q_\ell(0), \quad (3.28)$$

$$\frac{dq_0}{dt} = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0, \quad t \in [0, t^+], \quad (3.29)$$

$$\frac{dq_\ell}{dt} = -b(T)q_\ell^2(t) - D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_\ell, \quad J = b(T)q_\ell^2, \quad T = T(t). \quad (3.30)$$

Здесь $T_0 = T(0)$; для определенности коэффициенты D , b , s аррениусовские по температуре ($[b] = \text{см}^2/\text{с}$); $g = \text{const}$ в рассматриваемом диапазоне $T \in [T^-, T^+]$ (не принципиально). Образец предварительно дегазируется ($\varphi(x) = 0$). Поддерживаются постоянные значения $T(t) = \bar{T} = \text{const}$,

$p_0(t) = \bar{p}_0 = \text{const}$, а время t_* окончания эксперимента определяется выходом десорбции на стационар $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$, $t \geq t_*$ ($t_* < t^+$). Слово плотность будем опускать, считая поверхности пластины единичными. Требуется по потоку $J(t)$, $t \in [0, t_*]$, оценить параметры D , b , g , s .

Напомним математическое обоснование модели. Если начальные данные $\varphi \in H^1[0, \ell]$ и $T \in C^1[0, t^+]$, то существует единственное решение $c(t, x) \in H^{1,2}(Q_+)$. Функция $c(t, x)$ почти всюду (п.в.) в Q_+ удовлетворяет уравнению (3.26), равномерно непрерывна в прямоугольной области Q_+ и продолжается по непрерывности на замыкание $\bar{Q}_+ = [0, t^+] \times [0, \ell]$. Начальное условие в (3.26) выполняется для $x \in [0, \ell]$. Градиенты $c_x(t, 0)$, $c_x(t, \ell)$ определяются по $c \in H^{1,2}$ как элементы $L_2[0, t^+]$. После их подстановки в динамические граничные условия (3.29), (3.30) имеем обыкновенные дифференциальные уравнения с начальными данными (3.28). Решения $q_0, q_\ell \in H^1[0, t^+]$ удовлетворяют уравнениям (3.29), (3.30) п.в. на отрезке времени $[0, t^+]$. Наконец, после подстановки $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ в условие быстрого растворения (3.27) получаем тождество по $t \in [0, t^+]$. Если за фазовое состояние принять $c(t, \cdot) \in H^1[0, \ell]$, $t \geq 0$, то модель (3.26)–(3.28) является содержательным примером нелинейной полудинамической системы в гильбертовом пространстве $H^1[0, \ell]$. С ростом гладкости входных данных краевой задачи (3.26)–(3.28) будет расти и гладкость решения $c(t, x)$.

Стационарная проницаемость. Поскольку $\bar{p}_0 = \text{const}$, то со временем устанавливается стационар $J(t) = \bar{J} = \text{const}$, $t \geq t_*$. Для $t \geq t_*$ все производные по времени в (3.26)–(3.28) можно считать нулевыми, откуда получаем линейное стационарное распределение концентрации

$$c(t, x) = c(t_*, x), \quad t \geq t_*, \quad c(t_*, x) = (x - \ell)\xi_1 + \xi_2.$$

Из соотношения $J(t) = bq_\ell^2(t)$ получаем $\xi_2 = c(t_*, \ell) = gq_\ell(t_*) = g\sqrt{b^{-1}\bar{J}}$. Угловой коэффициент ξ_1 для $c(t_*, x)$ найдем из граничного условия (3.30): $\xi_1 = c_x(t, \ell) = -D^{-1}\bar{J}$ ($q_\ell = 0$, $t \geq t_*$). Окончательно, для $t \geq t_*$

$$c(t, x) = c(t_*, x) = D^{-1}\bar{J}(\ell - x) + g\sqrt{b^{-1}\bar{J}}. \quad (3.31)$$

Итак, со временем на выходе ($x = \ell$) устанавливается концентрация \bar{c}_ℓ , пропорциональная $\bar{I} = \bar{J}^{1/2}$, а диффузионный поток $Dc_x(t, x)$ не меняется по толщине мембраны и по абсолютной величине равен \bar{J} . Потоком будем называть и величину $-Dc_x$, подразумевая положительность.

Проанализируем соответствие $\bar{p}_0 \mapsto \bar{J}$. По постановке эксперимента давление напуска относительно велико. Когда входная концентрация установившаяся, то в силу граничного условия (3.29)

$$q_0 = 0 \Rightarrow \bar{c}_0 = g\sqrt{b^{-1}[\mu s \bar{p}_0 + Dc_x(t, 0)]} \quad (t \geq \varepsilon, \varepsilon \ll t_*).$$

При $\varepsilon \ll 1$ задача жесткая. Поток $-Dc_x(t, 0)$ не меняется ($t \geq \varepsilon$), при $t \geq t_*$ он уже был подсчитан: $Dc_x(t, 0) = Dc_x(t, \ell) = -\bar{J}$, $t \geq t_*$. Поэтому

$$\bar{c}_0 = g\sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})}. \quad (3.32)$$

Под корнем положительное число. Смысл (3.32) ($\bar{J} = \mu s \bar{p}_0 - b \bar{q}_0^2$) в следующем. После насыщения на входе до значения \bar{c}_0 , соответствующего \bar{p}_0 , устанавливается стационарный режим: проникающий поток равен разности падающего на поверхность потока $\mu s \bar{p}_0$ и десорбции обратно в объем камеры. На выходе же уровень \bar{J} достигается только к моменту t_* . Сравнивая (3.32) и (3.31) ($x = 0$), получаем первое уравнение $f_1(D, b, g, s) = 0$:

$$\frac{g}{\sqrt{b}}\sqrt{\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}} - \frac{g \bar{I}}{\sqrt{b}} - \frac{\ell \bar{J}}{D} = 0, \quad \sqrt{\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}} - \bar{I} - \frac{\ell \sqrt{b} \bar{J}}{gD} = 0. \quad (3.33)$$

Использование уравнения (3.33) позволит найти коэффициент s и комплекс $X = Dg/\ell\sqrt{b}$. Для этого модифицируем эксперимент. Сначала, как описано выше, при давлении напуска \bar{p}_{01} и $\varphi(x) = 0$ дожидаемся момента времени t_* установления $J = \bar{J}_1$. Затем скачком поднимаем давление до $\bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}$ и ждем еще некоторое время Δt_* до установления \bar{J}_2 . Подставим две пары \bar{p}_{0i} , \bar{J}_i в (3.33) и перенесем последнее слагаемое вправо. Тогда

$$\frac{\bar{J}_1}{\bar{J}_2} = \frac{\sqrt{\mu s \bar{p}_{01} - \bar{J}_1} - \bar{I}_1}{\sqrt{\mu s \bar{p}_{02} - \bar{J}_2} - \bar{I}_2}, \quad I(t) = \sqrt{J(t)}.$$

Обозначив

$$y = \sqrt{\mu s \bar{p}_{01} - \bar{J}_1}, \quad d_1 = \bar{I}_1(1 - \bar{I}_1 \bar{I}_2^{-1}), \quad d_2 = \bar{p}_{02} \bar{J}_1^2 (\bar{p}_{01} \bar{J}_2^2)^{-1},$$

получим $\mu s \bar{p}_{02} = (y^2 + \bar{J}_1) \bar{p}_{02} / \bar{p}_{01}$ и

$$y - d_1 = \sqrt{(y^2 + \bar{J}_1) d_2 - \bar{J}_1^2 \bar{J}_2^{-1}}. \quad (3.34)$$

Возводим обе части соотношения (3.34) в квадрат:

$$(1 - d_2)y^2 - 2d_1y + d_1^2 + d_3 = 0, \quad d_3 = \bar{J}_1(\bar{J}_1 \bar{J}_2^{-1} - d_2). \quad (3.35)$$

В силу $\bar{p}_{02} > \bar{p}_{01} \Rightarrow \bar{J}_2 > \bar{J}_1$ и (3.33) выполняются неравенства $d_1 > 0$, $d_2 < 1$, $d_3 < 0$. Квадратное уравнение (3.35) имеет два вещественных корня $y_1 > y_2$. Физическому смыслу соответствует больший корень y_1 . Он больше d_1 и согласуется с соотношением (3.34). Второй корень $y_2 < d_1$ противоречит (3.34) и появился вследствие возведения в квадрат. По значению $y = y_1$ находится коэффициент s , а из уравнения (3.33) — комплекс X .

Замечание 5. Если выполняется $\mu s \bar{p}_0 \gg \bar{J}$ (достаточно большие значения \bar{p}_0 и ℓ), то уравнение (3.33) становится линейным по переменным \sqrt{s} и $1/X$: $\sqrt{s\mu\bar{p}_0} - \bar{J}/X = \bar{I}$. Это существенно упрощает определение s и X .

Пусть дополнительно из эксперимента насыщения-дегазации известен коэффициент равновесной растворимости водорода γ :

$$\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2, \quad \bar{c} = g \bar{q} \Rightarrow \bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}}, \quad \gamma \equiv g \sqrt{\mu s b^{-1}} = \sqrt{\mu s \ell X D^{-1}}.$$

Отсюда вычисляем коэффициент диффузии D . По переходному процессу остается разделить параметры десорбции b и быстрого растворения g . Для вывода дополнительных уравнений воспользуемся техникой сопряженных задач, приводящей к интегральным операторам обработки измерений.

Сопряженные уравнения. Для достаточно гладкой функции $\psi(t, x)$ интегрированием по частям получаем тождество

$$\begin{aligned} 0 = \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi [c_t - D c_{xx}] dx dt &= \int_0^\ell (c\psi)|_0^{t_*} dx - D \int_0^{t_*} (c_x \psi)|_0^\ell dt + \\ &+ D \int_0^{t_*} (\psi_x c)|_0^\ell dt - \int_0^{t_*} \int_0^\ell c [\psi_t + D \psi_{xx}] dx dt. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Выбором $\psi(t, x)$ легко добиться равенства нулю последнего слагаемого. Остальные непосредственно связаны с краевыми условиями и измерениями. Проанализируем (с точностью до значений неизвестных априори параметров модели) информативность пары $p_0(t)$, $J(t)$. Через $J(t)$ выражаются $c_\ell(t)$ и $c_x(t, \ell)$ в силу $J = b q_0^2$ и граничных условий (3.27), (3.30). Знание на входе лишь $p_0(t) = \bar{p}_0$ малоинформативно: в уравнении (3.29) известно только слагаемое в правой части. По расходу водорода можно было бы определить поток $-D c_x(t, 0)$, но мешает высокий фон \bar{p}_0 . Измерение c_0 (q_0) также проблематично. Иное дело — определение потока $J(t)$ в условиях вакуумирования. Выход: нужно учесть различия скоростей поверхностных процессов (для $x = 0$, $x = \ell$) при большом перепаде давлений.

Подчиним $\psi(t, x)$ сопряженному уравнению и граничному условию:

$$\psi_t(t, x) = -D \psi_{xx}(t, x), \quad \psi(t, 0) = 0, \quad t \in [0, t_*]. \quad (3.37)$$

Тогда в соотношении (3.36) не будет последнего слагаемого и не войдет поток $D c_x(t, 0)$, значения которого неизвестны. Решение легко найти разделением переменных: $\psi(t, x) = \beta(t) \gamma(x)$, $\gamma(0) = 0$. Таких решений бесконечно много, что далее существенно. Соотношение (3.36) принимает вид

$$\int_0^\ell (\psi c)|_{t=0}^{t_*} dx - D \int_0^{t_*} (c_x \psi)|_{x=\ell} dt + D \int_0^{t_*} (\psi_x c)|_{x=0}^\ell dt = 0. \quad (3.38)$$

Выбираем какие-либо решения $\psi = \psi_i(t, x)$ сопряженной задачи и подставляем в интегральное соотношение (3.38) выражения функций $c(0, x)$, $c(t_*, x)$, $c_x(t, \ell)$, $c_{0,\ell}(t)$ через известную информацию и искомые параметры. Получаем уравнения $f_i(D, b, g, s) = 0$. Нужно набрать достаточное их количество для оценки коэффициентов модели D, b, g, s .

Преобразуем второй интеграл в выражении (3.38) с учетом (3.30):

$$\begin{aligned} - \int_0^{t_*} D(c_x \psi)|_\ell dt &= \int_0^{t_*} (\dot{q}_\ell + J) \psi(t, \ell) dt = \psi(t, \ell) q_\ell(t)|_0^{t_*} - \\ &- \int_0^{t_*} \dot{\psi}(t, \ell) q_\ell(t) dt + \int_0^{t_*} \psi(t, \ell) J(t) dt = \psi(t_*, \ell) \sqrt{b^{-1} \bar{J}} + \\ &+ \int_0^{t_*} \{ \psi(t, \ell) J(t) - \dot{\psi}(t, \ell) \sqrt{b^{-1} \bar{J}} \} dt, \end{aligned}$$

$q_\ell(0) = 0$, $q_\ell(t) = \sqrt{J/b}$, $q_\ell(t_*) = \sqrt{J/b}$. Полученное выражение содержит известные по результатам измерений величины и коэффициент b . В случае регистрации лишь относительной плотности десорбции J/J_{\max} делаем подстановку $J = \theta p_\ell$ с дополнительным параметром $\theta = 1/(\theta_0 \theta_1)$.

Конкретизируем последний интеграл в (3.38). Концентрация c_ℓ выражается через J и параметры модели: $c_\ell = g\sqrt{J/b}$. Как подсчитать достаточно точно интеграл от $\psi_x(t, 0)c_0(t)$, когда $c_0(t)$ недоступна измерению? На выходе вследствие вакууммирования поверхность обеднена водородом и его накопление является лимитирующим фактором. На входе при $\bar{p}_0 \gg p_\ell$ происходит быстрое насыщение поверхности до уровня \bar{q}_0 , соответствующего \bar{p}_0 , с относительно медленным оттоком атомов H в объем. Длительность переходного процесса мала по сравнению с временем t_* выхода на стационар \bar{J} . Тогда в первом приближении при подсчете интеграла от функции $\psi_x(t, 0)c_0(t)$ на отрезке времени $[0, t_*]$ можно полагать $c_0(t) \approx \bar{c}_0 = g\bar{q}_0$. Концентрация \bar{c}_0 определяется выражением (3.31) ($x = 0$). Варианты уточнения аппроксимации $c_0(t)$ представлены в заключительных частях разделов 3.2 и 4. В эксперименте условие скачка концентрации на входе можно реализовать, увеличив давление \bar{p}_0 и толщину ℓ . Но это ухудшает обусловленность обратной задачи: ударная нагрузка на входе не способствует «разделению» параметров поверхностных процессов.

Теперь имеется все необходимое для составления алгебраических уравнений $f(D, b, g, s) = 0$. Анализ стационарных значений дает возможность определить s и комплекс X . Дополнительные уравнения определим по переходному процессу. Возьмем простейшую сопряженную функцию

$\psi(t, x) = x/\ell$. Для $\psi = x/\ell$ уравнение (3.38) упрощается:

$$\frac{1}{\ell} \int_0^\ell c(t_*, x) x dx + \sqrt{b^{-1} \bar{J}} + S_* + \frac{D}{\ell} \int_0^{t_*} c|_{x=0}^\ell dt = 0, \quad S_* \equiv \int_0^{t_*} J dt.$$

Удобно перейти к новым переменным $x_1 = \ell^2/6D$, $x_2 = 1/\sqrt{b}$, $x_3 = \ell g$ (в пределах текущего пункта). После подстановки линейной концентрации $c(t_*, x)$ по формуле (3.31), а также $c_\ell = g\sqrt{J/b}$ и $c_0(t) \approx \bar{c}_0$ из стационара (3.31) при $x = 0$ (или по формуле (3.32)) получаем уравнение

$$f_2 \equiv x_1 \bar{J}_1 + 3x_1 X \bar{I}_1 + x_2 \bar{I}_1 + A_1 = 0, \quad (3.39)$$

где обозначено $X = Dg/(\ell\sqrt{b}) = x_2 x_3/(6x_1) \Rightarrow x_2 x_3 = 6x_1 X$,

$$A_1 = S_* + X S_{1/2}^* - \bar{J}_1 t_* - X \bar{I}_1 t_*, \quad S_{1/2}^* = \int_0^{t_*} I(t) dt, \quad I = \sqrt{J}.$$

Воспользуемся той же сопряженной функцией $\psi(t, x) = x/\ell$ и на отрезке времени $[t_*, t_* + \Delta t_*]$. Выкладки те же. Следует только учесть, что при переносе начала отсчета времени в t_* в соотношении (3.38) будет $\varphi(x) \neq 0$ ($\varphi(x) = c(t_*, x)$) и $q_\ell(0) \neq 0$ ($q_\ell^2(0) = \bar{J}_1/b$):

$$f_3 \equiv -x_1 \bar{J}_1 - 3x_1 X \bar{I}_1 - x_2 \bar{I}_1 + x_1 \bar{J}_2 + 3x_1 X \bar{I}_2 + x_2 \bar{I}_2 + \Delta A_1 = 0,$$

$$\Delta A_1 \equiv \Delta S_* + X \Delta S_{1/2}^* - \bar{J}_2 \Delta t_* - X \bar{I}_2 \Delta t_*, \quad \Delta S_{1/2}^* \equiv \int_{\Delta^*} I dt, \quad (3.40)$$

$\Delta^* = [t_*, t^*]$, $t^* = t_* + \Delta t_*$. Уравнения (3.39), (3.40) — система линейных уравнений относительно x_1 , x_2 . Исключаем переменную x_2 :

$$f_2 - \xi f_3 = 0, \quad \xi = \bar{I}_1(\bar{I}_2 - \bar{I}_1)^{-1} \Rightarrow x_1 = (A_1 - \xi \Delta A_1)(\bar{I}_1 \bar{I}_2)^{-1}. \quad (3.41)$$

После подстановки x_1 в (3.39) (или (3.40)) находим x_2 и $x_3 = 6Xx_1/x_2$.

Изложим компактно алгоритм решения задачи идентификации.

- 1) Условная схема эксперимента: $T = \bar{T}$, $t = 0 \Rightarrow \{\varphi(x) = 0, p = \bar{p}_{01}\}$;
 $t = t_* \Rightarrow \{J = \bar{J}_1, \varphi(x) = c(t_*, x), \bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}\}$; $t = t^* \Rightarrow J = \bar{J}_2$.
- 2) По известным значениям \bar{p}_{0i} , \bar{J}_i вычисляем d_1, d_2, d_3 , больший корень y_1 квадратного уравнения (3.35) и определяем значения

$$s = \frac{y_1^2 + \bar{J}_1}{\mu \bar{p}_{01}}, \quad X_i = \frac{\bar{J}_i}{(\mu s \bar{p}_{0i} - \bar{J}_i)^{1/2} - \bar{I}_i}, \quad X = \frac{X_1 + X_2}{2}.$$

При $\mu s \bar{p}_{0i} \gg \bar{J}_i$ имеем линейные по \sqrt{s} , $1/X$ уравнения (3.33).

- 3) Используя квадратурную формулу, вычисляем интегралы S_* , $S_{1/2}^*$, ΔS_* , $\Delta S_{1/2}^*$ и затем величины A_1 , ΔA_1 (см. (3.39), (3.40)).
- 4) По формуле (3.41) находим значение x_1 ($D = \ell^2/6x_1$), затем $x_2 = x_{21}$, $x_2 = x_{22}$ из уравнений (3.39), (3.40) и окончательно определяем $x_2 = (x_{21} + x_{22})/2$ ($b = 1/x_2^2$), $x_3 = Xx_1/x_2$ ($g = x_3/\ell$).

Ввиду большого разброса величин по порядкам целесообразна нормировка: $D = \tilde{D}z_1$, $b = \tilde{b}z_2$, $s = \tilde{s}z_3$, $g = \tilde{g}z_4$. Уравнение стационарной водородопроницаемости (3.33) аналогично уравнению (3.18):

$$1 - \sqrt{\zeta_3 z_3 - 1} + \zeta Z = 0, \quad Z \equiv \frac{\sqrt{z_2}}{z_1 z_4}, \quad \zeta_3 \equiv \frac{\mu \tilde{s} \bar{p}_0}{\bar{J}}, \quad \zeta \equiv \frac{\ell \bar{I} \sqrt{\tilde{b}}}{\tilde{g} \tilde{D}}. \quad (3.42)$$

Как видим, уравнение осталось прежним, только «старый» комплекс Z следует поделить на переменную z_4 , а ζ — на \tilde{g} . Это согласуется с тем, что ОД-модель получается, если формально положить $\dot{q} = 0$, $g = 1$.

Далее будем ориентироваться на каскадный эксперимент проницаемости ($t = t_* \Rightarrow \bar{p}_0 = \bar{p}_{01} \succ \bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}$). По двум уравнениям для стационара находим значения Z , z_3 . Уравнения (3.39), (3.40) примут вид

$$\frac{1}{z_1} \left[\frac{\ell^2}{6\tilde{D}} + \frac{\hat{t}_1 \tilde{g} \ell}{2Z} \right] + \frac{\hat{t}_1}{\sqrt{z_2}} + \frac{A_1}{\bar{J}_1} = 0, \quad \hat{t}_1 \equiv \frac{1}{\bar{I}_1 \sqrt{\tilde{b}}}, \quad (3.43)$$

$$\frac{1}{z_1} \left[\frac{\ell^2}{6\tilde{D}} \cdot \frac{\bar{J}_1}{\bar{J}_2} + \frac{\hat{t}_2 \tilde{g} \ell}{2Z} \cdot \frac{\bar{I}_1}{\bar{I}_2} \right] - \frac{\hat{t}_2}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{\bar{I}_1}{\bar{I}_2} + \dots + \frac{\Delta A_1}{\bar{J}_2} = 0. \quad (3.44)$$

Это линейные уравнения по переменным $1/z_1$, $1/\sqrt{z_2}$. Вместо троеточия — левая часть предыдущего уравнения без слагаемого A_1/\bar{J}_1 . Обозначение \hat{t}_i обусловлено размерностью времени. Дробь A_1/\bar{J}_1 понимается так: интегралы вычисляются от нормированных функций J/\bar{J} , I/\bar{I} , а $X/\bar{I}_1 = 1/\zeta Z$. Аналогично для дроби $\Delta A_1/\bar{J}_2$. Явная формула (3.41), определяющая коэффициент диффузии, переписывается следующим образом:

$$\frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\tilde{D}} = \frac{A_1}{\bar{J}_1} \cdot \frac{\bar{I}_1}{\bar{I}_2} - \frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_2 - \bar{I}_1} \cdot \frac{\Delta A_1}{\bar{J}_2}, \quad D = \tilde{D}z_1. \quad (3.45)$$

Значения $1/z_1$, $1/\sqrt{z_2}$, z_3 , Z позволяют определить D , b , s , g .

Вариации сопряженных функций. Кратко рассмотрим другие варианты выбора ψ . Если ограничить функции ψ только уравнением $\psi_t = -D\psi_{xx}$, то можно взять $\psi = (x - \ell)/\ell$. Это исключит из формулы (3.36) последнее слагаемое и поток $-Dc_x(t, \ell)$. Слагаемое с $Dc_x(t, 0)$ следует преобразовать с

учетом граничного условия (3.29) с последующей заменой под интегралом $c_0(t) \approx \bar{c}_0$. Моделирование насыщения скачком ($c(0) = 0$, $c_0(+0) = \bar{c}_0$) не приводит к противоречию (в рамках теории обобщенных решений краевых задач): в алгоритме идентификации используем интегральные соотношения. При этом слагаемые с $\dot{q}_{0,\ell}$ сначала интегрируются по частям (чтобы исключить производную), а затем уже выполняется предельный переход.

При использовании $\psi = \beta \cos \sigma x$ (\sin), $\psi = \beta \exp \sigma x$ ($\beta(t) = \exp\{\pm D\sigma^2 t\}$) в формулы войдут интегралы от βJ , βI . Следовательно, имеется возможность отдавать предпочтение измерениям на второй половине $[0, t_*]$ или на начальном этапе измерений. Условиям (3.37) наряду с $\psi = x/\ell$ удовлетворяет $\psi = \beta(t) \sin \sigma x$. При $\sigma = n\pi/\ell$ из соотношения (3.36) исключается не только $Dc_x(t, 0)$, но и $Dc_x(t, \ell)$. Уравнение связывает только концентрации. При $\sigma = n\pi/2\ell$ (n нечетное) исключается пара $Dc_x(t, 0)$, $c_\ell(t)$. Для $\psi = \beta(t) \cos \sigma x$, $\sigma = n\pi/\ell$ получаем только соотношение между потоками, а при $\sigma = n\pi/2\ell$ (n нечетное) — между $c_\ell(t)$, $Dc_x(t, 0)$. Если в уравнение входит $Dc_x(t, 0)$ и не измеряется, то используем граничное условие.

В качестве начального приближения примем упрощение, когда на входной стороне быстро устанавливаются концентрация и плотность входного потока: $c_0(t) \approx \bar{c}_0$, $-Dc_x(t, 0) \approx \bar{J}$. Эту грубую аппроксимацию, нацеленную на максимальное упрощение алгебраических выражений и оценку порядков коэффициентов, используем только под знаком интеграла. В широком диапазоне параметров модели не исключено, что установление по времени (в сравнении с t_*) очень быстрое, но интегральные «всплески» (а именно интегральные соотношения конкретизируем) функций $c_0(t)$, $-Dc_x(t, 0)$ велики. Ценою увеличения громоздкости выражений $f(D, g, b, s) = 0$ с этим можно справиться, уточняя аппроксимацию $c_0(t)$ (см. § 3.2, 4).

В ограничении $\psi(t, 0) = 0$ уже нет необходимости, остается $\psi_t = -D\psi_{xx}$. В левой части тождества (3.38) появится дополнительное слагаемое (интеграл по времени от $D(c_x\psi)|_0$). Для $\psi = 1$ получаем материальный баланс:

$$\int_0^\ell c|_{t_*} dx = \bar{J}t_* - \int_0^{t_*} (\dot{q}_\ell + J) dt, \quad 3x_1\bar{J} + x_2x_3\bar{I} + x_2\bar{I} = \bar{J}t_* - S_*. \quad (3.46)$$

Здесь $x_1 = \ell^2/(6D)$, $x_2 = 1/\sqrt{b}$, $x_3 = g\ell$. Поскольку по двум стационарам определяются коэффициент s и комплекс $X = Dg/(\ell\sqrt{b}) = x_2x_3/(6x_1)$, то в полученном уравнении можно заменить x_2x_3 на $6x_1X$ и уравнение будет линейным по переменным x_1 , x_2 . Для второго этапа ($t \in [t_*, t^*]$) значения \bar{I} , \bar{J} следует заменить на приращения, а справа будет разность величины $\bar{J}_2\Delta t_*$ и интеграла от $J(\tau)$, $\tau \in [t_*, t^*]$. Уравнения (3.39), (3.40) (тоже линейные по x_1 , x_2) остаются в силе. В принципе на втором этапе можно и не определять $J(t)$, ограничившись фиксацией стационара \bar{J}_2 .

В целях качественного анализа полученные уравнения целесообразно преобразовывать к соответствующей удобной форме. Например, в уравнении (3.46) для выравнивания порядков переменных лучше ввести величину $\tilde{x}_2 = 1/(\bar{I}\sqrt{b})$ и нормировать на \bar{J} . Получаем разложение времени запаздывания $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$ на диффузионную и десорбционную составляющие:

$$t_0 = 3t_D^0 + (x_3 + 1)t_b^0, \quad t_D^0 \equiv x_1, \quad t_b^0 \equiv \tilde{x}_2.$$

Аналогично интерпретируется уравнение (3.39):

$$t_D^0 + 3t_D^0 X_0 + t_b^0 = t_0 + X_0 t_{1/2}^0,$$

где обозначено $X_0 \equiv X/\bar{I} = x_3 t_b^0 / (6t_D^0)$, $t_{1/2}^0 \equiv t_* - S_{1/2}^*/\bar{I}$. В правой части запаздывания вычисляются по функции $J(t)$, так что имеем два линейных уравнения относительно t_D^0 , t_b^0 . После их определения (а значит и D, b) находим g по значению X_0 , известному из стационарных соотношений.

Сопряженные уравнения и асимптоты. Отметим, что уравнение (3.46) имеет вид $S(t_*) = \bar{J}t_* - A$, где $A = \text{const}$, а S — количество атомов водорода, десорбировавшихся с единичной внешней площадки мембраны. Таким образом, аппроксимация с условием быстрого насыщения на входной стороне пластины сразу приводит к асимптоте графика $S(t)$ при $t \rightarrow +\infty$. Следовательно, формула (3.46) тем вернее, чем больше t_* по сравнению с переходными процессами на входе, которые не контролируются на начальной стадии эксперимента. Время запаздывания $t_0 = A/\bar{J} = t_* - S_*/\bar{J}$ является помехоустойчивым соотношением для оценки параметров. Аналогично, формулу (3.39) можно рассматривать как асимптотическое представление величины $S_* + XS_{1/2}^*$. По асимптоте определяем соответствующее t_0 , которое можно использовать вместо (3.39). Методику вывода сопряженных уравнений в условиях быстрого насыщения на входе можно рассматривать как способ поиска асимптот и времён запаздывания по данным $J(t)$.

Остановимся на схеме вычислений. В каскадном эксперименте ($t = t_* \Rightarrow \bar{p}_{01} = \bar{p}_0 \rightarrow \bar{p}_{02} > \bar{p}_{01}$) определим по информации $J(t)$, $I(t)$ ($t \in [t_*, t^*]$) запаздывания $t_{01} = t_* - S_*/\bar{J}_1$, $t_{02} = t_* - S_{1/2}^*/\bar{I}_1$, $\Delta t_{01} = \Delta t_* - \Delta S_*/\bar{J}_2$, $\Delta t_{02} = \Delta t_* - \Delta S_{1/2}^*/\bar{I}_2$. Тогда уравнение (3.43) запишется в форме

$$\frac{1}{z_1} \left[\frac{\ell^2}{6\bar{D}} + \frac{\hat{t}_1 \tilde{g} \ell}{2Z} \right] + \frac{\hat{t}_1}{\sqrt{z_2}} = t_{01} + \frac{t_{02}}{\zeta Z}.$$

Аналогично переписываются уравнение (3.44) и баланс (3.46):

$$\frac{1}{z_1} \left[\frac{\ell^2}{2\bar{D}} + \frac{\hat{t}_1 \tilde{g} \ell}{Z} \right] + \frac{\hat{t}_1}{\sqrt{z_2}} = t_{01} \equiv t_0.$$

Анализ стационаров (3.42) дает значения величин z_3, Z . Когда выполнено $\mu s \bar{p}_0 \gg \bar{J}$, имеем два линейных уравнения по $\sqrt{z_2}, Z$. Остается найти z_1, z_2 . Коэффициент диффузии $D = \bar{D} z_1$ находим из соотношения (3.45):

$$\frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6\bar{D}} = -\frac{\bar{I}_1}{\bar{I}_2} \left(t_{01} + \frac{t_{02}}{\zeta Z} \right) + \frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_2 - \bar{I}_1} \left(\Delta t_{01} + \frac{\Delta t_{02}}{\zeta Z} \right).$$

Далее, из материального баланса или уравнений для $\psi = x/\ell$ определяем z_2 и, наконец, $z_4 = \sqrt{z_2}/(z_1 Z)$. Без принципиальных изменений обрабатываются результаты двух экспериментов (в отсутствие каскадного) с начальной дегазацией ($\varphi(x) = 0, T = \bar{T}$), но различными давлениями напуска \bar{p}_0 .

При сравнительно малых $D(T)$ и больших значениях $b(T)$ слагаемые с $x_2 = 1/\sqrt{b}, X$ в уравнении (3.39) относительно малы и (3.39) вырождается в $\ell^2/(6D) \approx t_0$. Такое значение t_0 для простейшей модели с краевыми условиями I рода является временем запаздывания [48, с. 159]. По формуле (3.41) значение x_1 ($D = \ell^2/6x_1$) определится надежно. Но при попытке определить x_2 результат непредсказуем, если в (3.39) слагаемое $x_2 \bar{I}_1$ сравнимо с погрешностью вычисления интегралов $S_*, S_{1/2}^*$. Впрочем, и информация о значениях $s, D, g/\sqrt{b} = \ell X/D$ существенна для практических целей.

Уточнение ПД-модели. Детализация алгоритма идентификации зависит от особенностей эксперимента. Рассмотрим следующий вариант. Температура $T = \bar{T}$ фиксирована. Давление напуска \bar{p}_0 после достижения стационара $J(t_*) \approx \bar{J}$ скачкообразно увеличивается до значения \bar{p}_0^+ . Когда скорость накопления на поверхности $\dot{q}(t)$ относительно мала, коэффициентом рекомбинации (объемной десорбции) является b/g^2 , поэтому в качестве транспортного параметра [68] примем $W = b\bar{c}\ell/(g^2 D)$ ($\bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}}$). В рамках принятой модели выполняется $\gamma = g\sqrt{\mu s/b}$ ($\mu s \bar{p} = b\bar{q}^2 = b\bar{c}^2/g^2$). Считаем, что давление напуска \bar{p}_0 соответствует условному диапазону $10^{-2} \ll W < 10^4$, когда влияние поверхностных процессов и диффузии соизмеримо, а значение \bar{p}_0^+ определяет DLR-проницаемость ($W > 10^4$).

Остановимся сначала на диффузионном режиме переноса ($t > t_*$). Замена $\hat{c} = c - c(t_*, x)$ не меняет уравнения диффузии, при этом $\hat{c}(t_*, x) = 0$. После переноса начала отсчета в (t_*, S_*) получаем «обычный» эксперимент проницаемости. По соответствующему времени запаздывания t_0 определяем D . Формула $t_0 = \ell^2/(6D)$ [48] не зависит от уровня входной концентрации, лишь бы можно было считать её постоянной величиной, а выходную концентрацию нулевой. Впрочем, задача может быть следующей: поверхность образца из хорошо изученного конструкционного материала модифицирована (шероховатость, примеси, напыление...) и требуется оценить поверхностные параметры водородопроницаемости. Итак, далее считаем коэффициент диффузии D известным.

Пусть доступны результаты насыщения-дегазации ($p = \bar{p}$, $T = \bar{T}$):

$$\bar{c}\ell + 2\bar{q} = \bar{c}\ell[1 + 2(g\ell)^{-1}] = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv Q.$$

Если известна равновесная объемная концентрация \bar{c} , то отсюда можно оценить g , хотя это может потребовать высокой точности определения плотности десорбции (если $g\ell \gg 1$). В общем случае известна величина

$$Q = g\ell[1 + 2(g\ell)^{-1}]b^{-1/2}\sqrt{\mu s}\sqrt{\bar{p}}.$$

Выразив отсюда μs и подставив в стационар $\sqrt{\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}} = \sqrt{\bar{J}} + \ell\sqrt{b}\bar{J}/(gD)$, получаем зависимость $b(g)$. В случае $g\ell \gg 1$ алгебраические выкладки упрощаются: возведение в квадрат приводит к квадратному уравнению относительно $y = \sqrt{b}/g$ (корень фиксируется обратной подстановкой).

Необходимо еще одно уравнение для разделения параметров g , b . Простейшее сопряженное уравнение (3.46) ($\psi = 1$) запишется в форме

$$\ell\bar{c}_0 - \frac{\ell^2\bar{J}}{2D} = -\frac{\bar{I}}{\sqrt{b}} + \bar{J}t_0, \quad \frac{\ell^2\bar{J}}{2D} + \frac{\bar{I}g\ell}{\sqrt{b}} + \frac{\bar{I}}{\sqrt{b}} = \bar{J}t_* - S_*.$$

Подстановка зависимости $b(g)$ сводит задачу к численному решению скалярного уравнения (начальное приближение — по итогам насыщения-дегазации). Информация $y = \sqrt{b}/g$ приводит к явной формуле для b .

Здесь использовалось интегральное приближение $-Dc_x(t, 0) = \bar{J}$. Приведем уточнение. С учетом граничного условия вместо $\bar{J}t_*$ получим

$$-\int_0^{t_*} Dc_x(t, 0) dt = \mu s \bar{p}_0 t_* - b \int_0^{t_*} q_0^2(t) dt - \bar{q}_0 \quad (\bar{c}_0 = g\bar{q}_0).$$

Остается аппроксимировать поверхностную концентрацию $q_0(t)$ в условиях дефицита измерений на входе. Если в граничном условии $\dot{q}_0 = \mu s \bar{p}_0 - bq_0^2 + Dc_x(t, 0)$ заменить $-Dc_x(t, 0)$ на \bar{J} , то получим завышенную оценку функции $q_0(t)$. Компенсируем это заменой $q_0^2(t)$ на $q_0(t)\bar{q}_0$. Тогда

$$\dot{q}_0 = \mu s \bar{p}_0 - \bar{J} - b\bar{q}_0 q_0 = b\bar{q}_0(\bar{q}_0 - q_0), \quad q_0(t) = \bar{q}_0[1 - \exp\{-b\bar{q}_0 t\}].$$

Уровень насыщения не изменяется: $q_0(t) \rightarrow \bar{q}_0$. Показатель в экспоненте $b\bar{q}_0 = \sqrt{b(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})}$ характеризует скорость насыщения входной поверхности. Итоговое скалярное уравнение для g решаем численно. Аналогично рассматривается вариант $\psi = x/\ell$. В принципе возможны дальнейшие итерации с заменой $q_0^2(t)$ на $q_0(t)\bar{q}_0[1 - \exp\{-b\bar{q}_0 t\}]$, но выражения громоздки.

Можно применить схему аппроксимации, используя функцию Грина второй краевой задачи ($Dc_x|_{0,\ell}$ — формально известные функции времени) аналогично выкладкам для метода ТДС. Представление концентрации $c(t, 0)$ рядами и связь $bq_\ell^2(t) = J(t)$ приводят к уравнению для $q_0(t)$.

4. ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

В разделе излагается численная реализация предложенной схемы параметрической идентификации методом проникаемости [140, 165, 171].

Ориентируемся на «каскадный» эксперимент: по достижении стационара $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$, $t \geq t_*$, на входе резко увеличиваем давление напуска до $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0$ и дожидаемся последующего установления десорбции при $t \geq t^* > t_*$. Такой вариант предпочтительнее двух классических экспериментов, поскольку нет необходимости в повторной дегазации образца и «старт» второго этапа происходит не с нулевого начального распределения водорода в пластине, а с предшествующего стационара (разнообразие повышает информативность). Выход на стационар носит асимптотический характер. Но моменты времени t_* и t^* не следует выбирать слишком большими, чтобы переходные процессы «не потерялись» на фоне стационарных.

Остановимся на варианте модели с поверхностной десорбцией, когда дефекты в объеме и ресорбция на выходе незначительны:

$$c_t(t, x) = Dc_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = 0, \quad x \in [0, \ell], \quad P \equiv \mu s \bar{p}_0, \quad (4.1)$$

$$\dot{q}_0(t) = P - bq_0^2(t) + Dc_x(t, 0), \quad \dot{q}_\ell(t) = -bq_\ell^2(t) - Dc_x(t, \ell), \quad (4.2)$$

$$c_0(t) \equiv c(t, 0) = gq_0(t), \quad c_\ell(t) \equiv c(t, \ell) = gq_\ell(t), \quad q_{0,\ell}(0) = 0, \quad T = \bar{T}. \quad (4.3)$$

По измерениям известна функция $J(t) \equiv J_\ell(t) = bq_\ell^2(t)$. Кривые проникаемости имеют стандартный S -образный вид кривой насыщения. Для второго этапа эксперимента ($t \in [t_*, t^*]$) начальное распределение $c(t_*, x)$ — стационар, а давление \bar{p}_0 заменяем на \bar{p}_0^+ . Требуется определить значения D, g, b, s при фиксированной температуре эксперимента $T = \bar{T}$.

Решение прямой задачи не представляет трудностей. Входная сторона пластины испытывает ударную нагрузку из-за скачка давления. В связи с этим (и нелинейностью задачи) схема вычислений носит неявный и итерационный характер. Для аппроксимации уравнения (4.1) использовался шеститочечный двухслойный шаблон по схеме Кранка-Николсон. Перейдем к граничным условиям. В стандартных обозначениях $q_{0,\ell}^k \approx q_{0,\ell}(t_k)$, $c_i^k \approx c(t_k, x_i)$, $t_0 = 0$, $x_0 = 0$, $x_n = \ell$, $\tau = \Delta t$, $h = \Delta x$. Из начальных данных определяем $q_{0,\ell}^0 = c_i^0 = 0$, $0 \leq i \leq n$. На каждом слое по времени аппроксимируем $c_x(t_k, 0) \approx [-3c_0^k + 4c_1^k - c_2^k]/2h$. Аналогичные выкладки при $x = \ell$ в изложении опускаем. Заменяв производную по времени конечной разностью $(q_0^k - q_0^{k-1})/\tau = (c_0^k - c_0^{k-1})/(g\tau)$, находим $c_0^k = f_0(c_1^k, c_2^k)$ как положительный корень квадратного уравнения. Значения c_1^k, c_2^k предварительно подсчитываются по явной схеме. С текущими c_0^k, c_n^k решаем методом прогонки трехдиагональную систему линейных уравнений и находим новые

приближения c_1^k, c_2^k (и остальные значения $c_i^k, 3 \leq i \leq n-1$). Снова решаем квадратное уравнение относительно c_0^k и повторяем вычисления до установления (обычно 2-3 итерации). Затем переходим к следующему слою по времени. Результат счета контролировался выходом распределения $c(t, x)$ на линейный стационар при соблюдении материальных балансов:

$$\int_0^\ell c(t, x) dx = \int_0^t Dc_x|_{x=0}^\ell dt, \quad q_\ell(t) = - \int_0^t J_\ell(t) dt - \int_0^t Dc_x|_\ell dt. \quad (4.4)$$

Для этапа $t \in [t_*, t^*]$ построения аналогичны. Численные эксперименты проводились в широком диапазоне: D от 10^{-9} до $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$; b от 10^{-20} до $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; g от 10^{-3} до 10^6 cm^{-1} ; s от 10^{-10} до 10^{-2} ; \bar{p}_0 от 0.1 до 10 Torr; $\mu = 1.46 \times 10^{21} \text{ 1/cm}^2\text{sTorr}$. Толщина ℓ варьировалась в пределах $2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1} \text{ cm}$, что соответствует экспериментальной практике. Параметры D, b, g, s , порождающие кривые проницаемости, «забывались» и восстанавливались по излагаемой ниже методике. Затем анализировались качественные возможности алгоритма параметрической идентификации.

Вырожденные модели. Наряду с задачей (4.1)–(4.3), которую будем обозначать I, рассмотрим еще две. Обозначим номером II краевую задачу, в которой граничные условия (4.2), (4.3) заменены линейными:

$$c_0(t) \equiv c(t, 0) = \tilde{c}_0 = \text{const} > 0, \quad c_\ell(t) \equiv c(t, \ell) = 0. \quad (4.5)$$

Простейшая модель II не учитывает динамику на поверхности, диффузия — единственный лимитирующий фактор. Плотность выходного потока атомов водорода определяется как $J_{II}(t) = -Dc_x(t, \ell)$. Решение $c(t, x)$ понимается как обобщенное из-за несогласованности краевых условий при $t \rightarrow +0$. Для $t > 0$ обычно пользуются представлением $c(t, x)$ рядом Фурье. Примем \tilde{c}_0 равной установившейся концентрации \bar{c}_0 в задаче I. Это соответствует ситуации, когда поверхностные процессы значительно быстрее диффузии. Формально задача II — первого рода. Но при

$$\tilde{c}_0 = \bar{c}_0 = g[b^{-1}(P - \bar{J}_I)]^{1/2}$$

(см. (4.6)) она связана с исходной нелинейной задачей I.

Модель с граничными условиями (с объемной десорбцией: $[\tilde{b}] = \text{cm}^4/\text{s}$)

$$P - \tilde{b}c_0^2(t) = -Dc_x(t, 0), \quad \tilde{b}c_\ell^2(t) = -Dc_x(t, \ell), \quad J_{III} \equiv \tilde{b}c_\ell^2(t)$$

обозначим III. Поскольку в исходной модели I выполняется соотношение $J_{0,\ell} \equiv bq_{0,\ell}^2 = bg^{-2}c_{0,\ell}^2$, то переход I→III понимаем в следующем смысле: накопление на поверхности несущественно и $\tilde{b} = b/g^2$. Причина введения

моделей II, III в том, что варьирование параметров модели I в указанных широких пределах может приводить к вырождению.

Равновесие и стационар. Равновесная пара (\bar{p}, \bar{c}) определяется приравниванием к нулю производных: $\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2$, $\bar{c} = g \bar{q} \Rightarrow \bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}}$, $\gamma \equiv g \sqrt{\mu s b^{-1}}$. Тем самым, модель соответствует эксперименту в области $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$. Определение коэффициента равновесной растворимости γ является более простой задачей. Когда в эксперименте насыщения-дегазации пластины нельзя пренебречь поверхностной концентрацией, необходима следующая корректировка. Без ограничения общности поверхности единичны, торцами пренебрегаем. Количество атомов H после насыщения численно равно $\bar{c} \ell + 2 \bar{q} = (g \ell + 2) \bar{q}$ — известное число Q после дегазации. Тогда из $\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2$ после подстановки $\bar{q} = Q / (g \ell + 2)$ определяем комплекс $\tilde{\gamma} = (g \ell + 2) \sqrt{\mu s / b}$, $Q = \tilde{\gamma} \sqrt{\bar{p}}$. При $g \ell \gg 1$ считаем, что в равновесии поверхностная концентрация несущественна на фоне объемной и $\tilde{\gamma} = \ell \gamma$. Когда известен коэффициент γ или $\tilde{\gamma}$, исключается один из параметров поверхностных процессов. Но другие эксперименты характеризуются своими погрешностями и требуют затрат. Постараемся обойтись без предварительного определения γ или $\tilde{\gamma}$.

Стационарное распределение водорода линейно. В модели I:

$$\dot{q} = 0, \quad c_t = 0 \Rightarrow c(t_*, x) = -D^{-1} \bar{J} x + \bar{c}_0, \quad \bar{c}_0 = g \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}. \quad (4.6)$$

Из $\bar{J} = b \bar{q}_\ell^2$ находим значение $\bar{c}_\ell = g \bar{q}_\ell$ и приравниваем к $c(t_*, \ell)$:

$$\sqrt{\bar{J}} - \sqrt{P - \bar{J}} + \bar{J} \ell \sqrt{b} (g D)^{-1} = 0 \quad (P \equiv \mu s \bar{p}_0). \quad (4.7)$$

Из двух таких уравнений для давлений \bar{p}_0 и \bar{p}_0^+ исключаем μs :

$$\left[\frac{\bar{J}_+^2}{\bar{p}_0^+} - \frac{\bar{J}^2}{\bar{p}_0} \right] z^2 + 2 \left[\frac{\bar{J}_+^{3/2}}{\bar{p}_0^+} - \frac{\bar{J}^{3/2}}{\bar{p}_0} \right] z + 2 \left[\frac{\bar{J}_+}{\bar{p}_0^+} - \frac{\bar{J}}{\bar{p}_0} \right] = 0, \quad (4.8)$$

где $z \equiv \ell \sqrt{b} / (g D) = \ell \tilde{b}^{1/2} / D$. Корни разного знака, комплекс параметров z определяется однозначно. Затем из уравнения (4.7) находим s . Целесообразно предварительно уравнение (4.8) разделить на \bar{J} и перейти к безразмерной переменной $z \sqrt{\bar{J}}$. Для модели III получаем соотношение $\bar{J}^{1/2} - [P - \bar{J}]^{1/2} + \tilde{b}^{1/2} \ell D^{-1} \bar{J} = 0$ и по информации $\{\bar{p}_0, \bar{p}_0^+, \bar{J}, \bar{J}_+\}$ однозначно определяются значения s и $\tilde{b}^{1/2} \ell D^{-1}$. С учетом $\tilde{b} = b / g^2$ стационарные уровни \bar{J} в моделях I и III одинаковы при фиксированных P . Параметр $\tilde{b} = b / g^2$ в силу $J_{0,\ell} \equiv b q_{0,\ell}^2 = b g^{-2} c_{0,\ell}^2$ имеет смысл объемного коэффициента десорбции (эффективного коэффициента рекомбинации). При фиксированных D , s и $P \gg \bar{J}$ из соотношения (4.7) получаем $\ln \bar{J} = -(\ln \tilde{b}) / 2 + \text{const}$, т. е. линейную зависимость в логарифмических координатах.

Время запаздывания. Рассмотрим функцию $S(t)$, равную интегралу на отрезке времени $[0, t]$ от плотности десорбции $J(\tau)$. Это количество атомов H , десорбировавшихся с единичной площадки при $x = \ell$ за время t . График этой выпуклой функции имеет наклонную асимптоту. Точка пересечения асимптоты с осью t называется временем запаздывания t_0 . Уравнение касательной к графику $S(t)$ в точке (t_*, S_*) : $S = S_* + J(t_*)(t - t_*)$ ($\dot{S} = J$). Следовательно, значение $t_0 \in \mathbb{R}_+$ достаточно точно вычисляется как $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$, $S_* \equiv S(t_*)$. Здесь t_* — время установления выходного потока, когда $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$, $t \geq t_*$. Для линейной краевой задачи II ($c_0(t) = \bar{c}_0$, $c_\ell(t) = 0$, $J_\Pi = -Dc_x(t, \ell)$) имеется явное выражение запаздывания $t_0 = \ell^2/6D$ [48]. Важно, что t_0^H не зависит от концентрации \bar{c}_0 .

Замечание 1. Обычно считают $c_0(t) = \bar{c}$, где $\bar{c} \propto \sqrt{p_0}$ — равновесная с давлением p_0 концентрация. В контексте задачи I полагаем $\bar{c}_0 = \bar{c}_0$: быстро устанавливаются поверхностные процессы и лимитирует диффузия. Поскольку в равновесии $P = b\bar{q}^2$, а в стационаре $P - b\bar{q}_0^2 = \bar{J}$, то $\bar{c} > \bar{c}_0$. Кроме того, $\bar{J} = b\bar{q}_\ell^2 \Rightarrow \bar{c}^2 = \bar{c}_0^2 + \bar{c}_\ell^2$, $\bar{J} = \bar{J}_I < \bar{J}_\Pi$. Когда поток атомов H на входную поверхность значительно превосходит пропускную способность мембраны ($P \gg \bar{J}$), имеем $\bar{c}_0 \approx \bar{c}$. Наконец, из формулы (4.5) следует $\bar{c}_0 = \bar{c}_\ell + \bar{J}\ell D^{-1}$, и если $\bar{c}_\ell \ll \bar{c}_0$, то $\bar{c}_0 \approx \bar{J}\ell D^{-1}$ (в задаче II $\bar{c}_0 = \bar{J}_\Pi\ell D^{-1}$).

Будем говорить, что модель I вырождается в II (I→II), если при заданных значениях D, b, s, g и $\bar{c}_0 = \bar{c}_0 = g[b^{-1}(P - \bar{J})]^{1/2}$ ($\bar{J} = \bar{J}_I$) плотности десорбции $J_I(t) \equiv J(t) = b\bar{q}_\ell^2(t)$ и $J_\Pi(t) = -Dc_x(t, \ell)$ равны как функции времени (с погрешностью много меньшей экспериментальной). Аналогично интерпретируем обозначения III→II, I→III. В силу определения $\bar{b} = b/g^2$ стационарные значения \bar{c}_0 и \bar{J} в модели I такие же, как и в III.

Критерии вырождения. Так как функция $S(t)$ строго выпукла, но известна лишь приближенно, то в качестве критерия вырождения модели I→II можно взять соотношения $t_0^I \approx t_0^H = \ell^2/(6D)$ и $\bar{c}_0 \approx \bar{J}\ell D^{-1}$ ($\bar{c}_\ell \ll \bar{c}_0$). Они должны выполняться совместно. Сравним проникающие потоки. Поскольку в задаче I граничные концентрации равны $\{\bar{c}_0, \bar{c}_\ell\}$, а в II — $\{\bar{c}_0, 0\}$, то $\bar{J}_I < \bar{J}_\Pi$. Стационарное значение $\bar{J}_\Pi = z^{-1}[\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}_I]^{1/2}$ определяется из соотношения $\bar{c}_0 = g[b^{-1}(P - \bar{J}_I)]^{1/2} = \bar{J}_\Pi\ell D^{-1}$. Кроме того:

$$\bar{J}_I = b\bar{q}_\ell^2 \Rightarrow \bar{c}_\ell = g\sqrt{b^{-1}\bar{J}} \Rightarrow \bar{c}_0\bar{c}_\ell^{-1} = \chi, \quad \chi \equiv \sqrt{P\bar{J}_I^{-1} - 1} > 1,$$

$2\bar{J}_I < P$. В обозначениях $\chi, z, I \equiv \sqrt{\bar{J}}$ стационарное уравнение (4.7) запишется более компактно: $\bar{I}z + 1 = \chi$. Параметр χ дополнительно характеризует зону вырождения I→II в смысле $\bar{c}_\ell \ll \bar{c}_0 \sim \chi \gg 1$.

Приведем комментарии качественного характера. В модели I концентрации q_0, q_ℓ могут оказаться сравнимыми ($\chi \approx 1$). При фиксированных

значениях D, g определяющим является произведение bP — чем оно меньше, тем «дальше» модели I и II. Если значительно уменьшить падающий на входную поверхность поток $P = \mu s \bar{p}_0$, то проникающий поток \bar{J} будет очень мал и $\bar{c}_\ell \approx \bar{c}_0$. Если уменьшить коэффициент b , то на выходе десорбция будет слабой, что способствует росту \bar{c}_ℓ ($c_\ell(t)$ монотонно растет до уровня \bar{c}_ℓ). Обратно, если b велик, то на выходной стороне активная десорбция понижает концентрацию \bar{c}_ℓ и в пределе получаем задачу II с $c_\ell(t) = 0$. Рост величины bP влечет уменьшение времени установления концентрации: $c_0(0) = 0 \rightarrow \bar{c}_0$. Когда модели перекрываются (I→II), большие (но не слишком) вариации коэффициентов s, b практически не влияют на время запаздывания $t_0 \approx \ell^2/6D$. В этом и проявляется некорректность обратной задачи. Подчеркнем, что вариации значений $b, s \bar{p}_0$, сохраняющие их произведение, практически не меняют запаздывание t_0^I .

Приведенные рассуждения дают основание наряду с временем запаздывания ввести в рассмотрение диффузионное и поверхностное времена: $\xi = \ell^2/(2D)$ и $\eta = 2/\sqrt{bP}$. Если $\eta \gg \xi$, то лимитирующим фактором являются поверхностные процессы. При $\eta \ll \xi$ лимитирует диффузия (вырождение I→II). Разность $\tilde{t}_0 = t_0 - t_0^{\text{II}}$ ($t_0^{\text{II}} = \xi/3$) показывает, насколько поверхностные процессы увеличивают запаздывание. Следовательно, значения \tilde{t}_0 и η должны быть связаны монотонной зависимостью. Удобнее сравнивать относительные величины: $\delta t_0 = (t_0 - t_0^{\text{II}})/\xi$ и η/ξ . Коэффициент растворения g является связующим между поверхностью и объемом.

Замечание 2. Помимо качественных рассуждений и соображений размерности ($\xi \propto \ell^2/D$, $\eta \propto 1/\sqrt{bP}$) приведем обоснование множителей. Рассмотрим стационар в модели II: $c_0(t) = \bar{c}_0$, $c_\ell(t) = 0$, $c(t, x) = (\ell - x)\bar{c}_0/\ell$, $t \geq t_*$. Обозначим через $\bar{v}(x)$ «среднюю скорость стационарного переноса» в сечении $x \in (0, \ell)$. Тогда $\bar{J} = \bar{v}(x)c(t_*, x) = D\bar{c}_0/\ell$. После подстановки стационарного распределения $c(t_*, x) = (\ell - x)\bar{c}_0/\ell$ и $\bar{v}(x) = dx/dt$ получаем $dt = dx/\bar{v}(x) = (\ell - x)dx/D$. Интегрированием на отрезке $[0, \ell]$ определяем характеристическое время водородопроницаемости $\tau_* = \ell^2/(2D)$. Это значение возникает и при вероятностном анализе диффузии [29].

Пусть диффузия медленная на фоне поверхностных процессов. Рассмотрим установление $\dot{q}_0 = P - bq_0^2$, $q_0(0) = 0 \rightarrow \bar{q}_0 = \sqrt{P/b}$ ($Dc_x(t, 0) \approx 0$). Интегрируем:

$$\begin{aligned}\sqrt{P} - \sqrt{b}q_0(t) &= \exp\{-2\sqrt{bP}t\}(\sqrt{P} + \sqrt{b}q_0(t)), \\ 1 - \sqrt{bP}^{-1/2}q_0(t) &\leq 2\exp\{-2\sqrt{bP}t\} \quad (q_0(t) \leq \bar{q}_0).\end{aligned}$$

При $t = \tau_* = N/\sqrt{bP}$, $N = 2$, левая часть неравенства, характеризующая отклонение от установления на поверхности, меньше 3.7%. Можно было бы

уточнить τ_* , заменив функцию $-Dc_x(t, 0)$ на величину \bar{J} :

$$\dot{q}_0 = P - bq_0^2 - \bar{J}, \quad q_0(0) = 0 \rightarrow \bar{q}_0 = \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}, \quad \tau_* = 2/\sqrt{b(P - \bar{J})}.$$

Но стационарное значение \bar{J} зависит от всех параметров модели, а поскольку $\bar{J} < P/2$, то порядок оценки времени τ_* не изменится.

Выясним механизм влияния коэффициента растворимости g на свойства решений задачи I. Обозначим $F_0(t) \equiv -Dc_x(t, 0)$ ($\bar{F}_0 = \bar{J}$),

$$\Theta \equiv \bar{J}^{-1} \int_0^{t_*} [F_0(\tau) - \bar{J}] d\tau = - \left[t_* - \bar{F}_0^{-1} \int_0^{t_*} F_0(\tau) d\tau \right] > 0.$$

Поясним смысл введения всплеск-времени Θ (по аналогии с диффузионным и поверхностным временами). На начальном этапе входной диффузионный поток $F_0(t)$ испытывает всплеск и затем $F_0 \rightarrow \bar{J}$. Продолжительность всплеска относительно невелика ($\ll t_*$), но интеграл может оказаться значительной величиной. Следовательно, Θ является интегральной мерой продолжительности этого процесса. Геометрически Θ — расстояние от нуля до точки пересечения с осью времени асимптоты графика количества атомов водорода, проникших в объем пластины с единичной поверхности. Аналогия с временем запаздывания. Когда модель I вырождается в II, значение Θ (как и t_0) можно вычислить аналитически: $\Theta = \Theta^I = \ell^2/3D = 2t_0^I$. Это следует из $\bar{c}_0 = \bar{c}_0 = \bar{J}\ell/D$, $t_0 = \ell^2/(6D)$, $J = -Dc_x(t, \ell)$ и баланса:

$$\begin{aligned} \int_0^\ell \bar{J} D^{-1} x dx &= \int_0^{t_*} F_0 dt - \int_0^{t_*} J dt, \quad \frac{\bar{J}\ell^2}{2D} = [\Theta + t_*] \bar{J} - S_* \Rightarrow \\ &\Rightarrow 3t_0 = \Theta + t_* - S_* \bar{J}^{-1} = \Theta + t_0. \end{aligned}$$

Отсюда $\Theta = 2t_0$. Здесь у J , S_* , t_* , t_0 , Θ подразумевается индекс II.

Остановимся на свойствах величины $\Theta = \Theta^I$, характеризующей жесткость задачи переноса. Разделим Θ на слагаемые: $\Theta = \Theta^I + \tilde{\Theta}$. При $t = t_*$ из баланса (4.4) с учетом $-Dc_x(t, 0) = [F_0(t) - \bar{J}] + \bar{J}$, представления (4.6) и граничного условия $Dc_x(t, \ell) = -J(t) - \dot{q}_\ell(t)$ имеем

$$\bar{J}\Theta + \bar{J}t_* - S_* - \bar{q}_\ell = \int_0^\ell c(t_*, x) dx = \bar{c}_0\ell - \frac{\bar{J}\ell^2}{2D} = \bar{c}_0\ell - \bar{J}\xi.$$

Здесь S_* — интеграл от плотности десорбции $J(\tau) = bq_\ell^2(\tau)$, $\tau \in [0, t_*]$. Подставляя выражения $\bar{c}_0 = \bar{c}_\ell + \bar{J}\ell/D$, $\bar{c}_\ell = g\bar{q}_\ell = g(\bar{J}/b)^{1/2}$, после деления на \bar{J} для времени запаздывания $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$ получаем соотношение

$$t_0 + \Theta = \frac{\ell^2}{2D} + \frac{g\ell + 1}{\bar{I}\sqrt{b}}, \quad I \equiv \sqrt{J} \Rightarrow \tilde{t}_0 + \tilde{\Theta} = (\ell + g^{-1})(\tilde{b}\bar{J})^{-1/2}. \quad (4.9)$$

Аналогичное выражение для модели III: $\tilde{t}_0 + \tilde{\Theta} = \ell(\tilde{b}\bar{J})^{-1/2}$.

Критерии вырождения $\xi \ll \eta$, $\xi \gg \eta$ асимптотические. Как указать «шкалу соизмеримости» в конкретной задаче, когда диапазон допустимых значений параметров относительно мал (не 5–10 порядков)? Запишем соотношение (4.9) в переменных $\xi = \ell^2/2D$, $\eta = 2/\sqrt{bP}$:

$$t_0 + \Theta = \xi + G\eta, \quad \tilde{t}_0 + \tilde{\Theta} = G\eta, \quad G \equiv 0.5(g\ell + 1)\sqrt{P\bar{J}^{-1}}.$$

Вырождение I→II характеризуется $G\eta \rightarrow 0$ ($G\eta \ll \xi$), $G = G(D, b, g, s)$. Для оценки влияния поверхностных процессов на водородопроницаемость необходимо исследовать окрестность соизмеримости $G\eta \sim \xi$.

Для дальнейшего анализа удобно преобразовать множитель G . Введем безразмерный параметр $\nu = \sqrt{g\ell}$, характеризующий соизмеримость емкостей поверхности и объема пластины (в равновесии в столбике под единичной площадкой находится $gg\ell$ атомов водорода). Воспользуемся выражением дроби $g\ell/\bar{J}$ из уравнения стационара:

$$G = 0.5(\nu + \nu^{-1})\sqrt{g\ell P\bar{J}^{-1}} = M(\nu + \nu^{-1})\sqrt{\xi\eta^{-1}},$$

$$M \equiv \left[\frac{\sqrt{P}}{\sqrt{P - \bar{J}} - \sqrt{\bar{J}}} \right]^{1/2} > 1, \quad G\eta = M(\nu + \nu^{-1})\sqrt{\xi\eta}$$

$$\Rightarrow \tilde{t}_0 + \tilde{\Theta} = t_0 + \Theta - \xi = M(\nu + \nu^{-1})\sqrt{\xi\eta}, \quad 2\bar{J} < P.$$

В знаменателе дроби в M под знаком корня выполняется

$$\sqrt{P - \bar{J}} - \sqrt{\bar{J}} = \bar{J}z > 0, \quad \sqrt{P - \bar{J}} - \sqrt{\bar{J}} = \sqrt{P} - \sqrt{\bar{J}} + o(\sqrt{\bar{J}}).$$

Основной вариант. Рассмотрим условие $P \gg \bar{J}$, когда падающий на вход поток значительно превосходит пропускную способность материала. Этого можно добиться за счет $\{\bar{p}_0, \ell\}$. Уменьшение \bar{p}_0 увеличивает время эксперимента и снижает точность измерений. Поэтому понятно стремление увеличить P . Но желательно не доводить дело до $\sqrt{P} \gg \bar{I}$, поскольку «растет некорректность» задачи оценивания b, g . Вместе с тем, область эксперимента $\sqrt{P} \gg \bar{I}$ (проверяется после определения s по двум стационарам) позволяет заметить качественные закономерности, которые в более широком диапазоне подтверждаются численным анализом. Итак, при $M \approx 1$

$$\begin{aligned} \sigma \equiv \tilde{t}_0 + \tilde{\Theta} &= (\nu + \nu^{-1})\sqrt{\xi\eta}, \quad \nu \equiv \sqrt{g\ell} \Rightarrow \\ \Rightarrow \delta\sigma \equiv \sigma\xi^{-1} &= \delta t_0 + \delta\Theta = (\nu + \nu^{-1})\sqrt{\eta\xi^{-1}}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где используются обозначения $\delta t_0 = \tilde{t}_0/\xi$, $\delta\Theta = \tilde{\Theta}/\xi$, $\tilde{t}_0 = t_0 - t_0^{\text{II}}$, $t_0^{\text{II}} = \ell^2/6D$, $\tilde{\Theta} = \Theta - \Theta^{\text{II}}$, $\Theta^{\text{II}} = 2t_0^{\text{II}}$. Отсюда ясно, что величины σ и $\delta\sigma$, характеризующие отклонение модели I от II по входному всплеску и запаздыванию, зависят лишь от седлового параметра растворения g и соотношения диффузионного и поверхностного времен $\xi = \ell^2/2D$, $\eta = 2/\sqrt{bP}$ (σ — от среднего геометрического времени, $\delta\sigma$ — от их отношения). Выбором толщины пластины ℓ можно влиять на коэффициент усиления ($\nu + \nu^{-1}$). Для модели III $\sigma = \nu\sqrt{\xi\eta}$, точка перегиба отсутствует.

Результаты численного моделирования. Для фиксированных P, D (в указанных границах) рассматривались значения $\nu \in [10^{-2}, 10^2]$ и варьированием коэффициента b определялся примерный диапазон соизмеримости $G\eta/\xi \in [10^{-2}, 10^2]$. Величины $\tilde{\Theta}$ и \tilde{t}_0 характеризуют «вход» и «выход». При $P \gg \bar{J}$ ($\sqrt{P} \gg \bar{I}$) знаем качественное поведение их суммы σ . Желательно иметь информацию о них в отдельности. На рис. 4.1, 4.2 представлены зависимости \tilde{t}_0 , $\tilde{\Theta}$ от $\sqrt{\xi\eta}$ при различных $\nu \in [10^{-2}, 10^2]$. Графики зависимости δt_0 , $\delta\Theta$ от $\sqrt{\eta/\xi}$ качественно аналогичны (перегиб по ν и его отсутствие). Для определенности фиксированы значения $\bar{p}_0 = 0.1$, $\ell = 0.01$, $D = 10^{-6}$, их вариации не приводят к качественным изменениям графиков. Указанным во врезках значениям ν соответствуют $g = \nu^2/\ell$. Абсцисса $x = \sqrt{\xi\eta}$ дает комплекс $bs = 4\xi^2/(x^4\mu\bar{p}_0)$, определяющий время запаздывания $t_0 = t_0^{\text{I}}$. Соизмеримость времен $G\eta \sim \xi$ характеризуется следующим: последовательности $\nu = 0.01; 0.1; 1; 10; 100$ соответствуют диапазоны $G\eta \sim \xi$ в пределах $3 \times 10^{-1} - 10^2$; $3 \times 10^{-1} - 7 \times 10^1$; $10^{-1} - 10^2$; $10^{-1} - 2 \times 10^2$; $3 \times 10^{-1} - 10^2$. Рис. 4.3 демонстрирует почти постоянство «производной входа по выходу», т. е. слабую зависимость отношения $\delta\Theta/\delta t_0$ от поверхностного времени. Управляющим параметром является в основном коэффициент быстрого растворения g . При переходе через значение $\nu = 1$ перегиб происходит только у \tilde{t}_0 , при этом $\tilde{\Theta}$ растёт монотонно с ростом ν до значения «насыщения» $\tilde{\Theta}^{\text{III}}$ (для малых ν не исключено $\tilde{\Theta} < 0$). Формула (4.10) получена при $\bar{J} \ll P$, но вычисления показали, что положение точки перегиба не меняется в широком диапазоне параметров модели (рис. 4.4, 4.5). Рис. 4.6 показывает динамику перехода I→III с ростом g .

Остановимся подробнее на зависимости показателя пропускной способности пластины \bar{J}/P от параметров моделей I и III. Численно установлено, что при фиксированном ξ в модели III приращение времени запаздывания $\tilde{t}_0^{\text{III}} = t_0^{\text{III}} - t_0^{\text{II}}$ и стационарная водородопроницаемость \bar{J}/P зависят только от произведения $\tilde{b}P$. Обозначим $v^{\text{III}} \equiv [\tilde{b}P]^{1/2}$. Величина v^{III} имеет размерность скорости и характеризует динамику поверхностных процессов при быстром насыщении поверхности. Рис. 4.7 демонстрирует уменьшение запаздывания \tilde{t}_0^{III} с ростом поверхностной скорости v^{III} .

При $v^{\text{III}} = v^{\text{II}} \equiv 2D/\ell$ (v^{II} — «средняя скорость» диффузионного переноса в модели II) с относительно малой погрешностью справедливо $\tilde{t}_0 \approx \xi$ ($\xi = \ell^2/2D$ — диффузионное время). Рис. 4.8 показывает, как вместе с \tilde{t}_0^{III} уменьшается проницаемость \bar{J}/P . При $v^{\text{III}} \ll v^{\text{II}}$ показатель \bar{J}/P практически не зависит от v^{III} и близок к максимуму $1/2$. С ростом v^{III} зависимость \bar{J}/P от v^{III} становится линейной в логарифмических координатах.

В нелинейной модели I при фиксированном значении ξ отношение \bar{J}/P зависит только от скорости $v^{\text{I}} \equiv \sqrt{bP}/g$, поскольку стационарные потоки в I и III совпадают. Характер этой зависимости уточняет рис. 4.9. Но время задержки $\tilde{t}_0 = t_0 - t_0^{\text{II}}$ определяется при этом не только величиной v^{I} , но и значением параметра g . Поэтому при качественном исследовании модели I использовались не скорости, а времена. С ростом коэффициента быстрой растворимости g происходит вырождение исходной модели I \rightarrow III и точка с координатами (v^{II}, ξ) попадает на график зависимости $\tilde{t}_0(v^{\text{I}})$ (рис. 4.10).

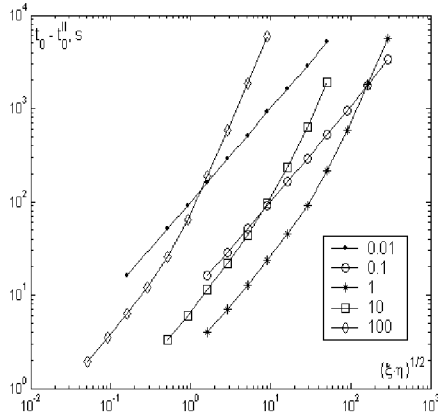


Рис. 4.1. Зависимость \tilde{t}_0 от $\sqrt{\xi\eta}$
(перегиб при $\nu = 1$).

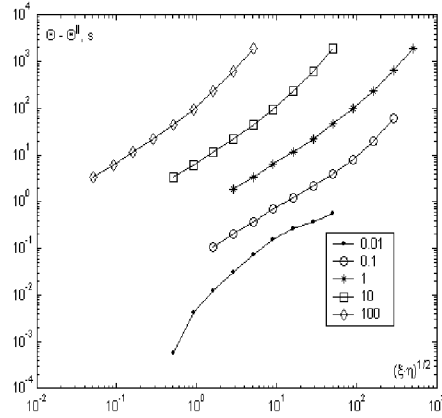


Рис. 4.2. Зависимость $\tilde{\Theta}$ от $\sqrt{\xi\eta}$
(монотонность по ν).

Алгоритм оценки параметров. По классической кривой проницаемости нельзя однозначно сделать вывод о соизмеримости поверхностных процессов и диффузии. Если взять \bar{J} и $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$ из задачи I и принять в модели II $D = D_{\text{II}} = \ell^2/6t_0$, $\tilde{c}_0 = \bar{J}\ell/D_{\text{II}}$, то в II получим то же значение \bar{J} . Близкими могут быть и переходные процессы. Например, при $g \sim 10^{-2}$, $\tilde{b}P \sim 10^{-7}$, $D_{\text{I}} = 10^{-6}$ концентрация \tilde{c}_0 больше $\ell\bar{J}/D_{\text{I}}$ почти в два раза и $t_0 \approx \ell^2/2D_{\text{I}}$. Однако $J(t)$ в моделях I и II (при указанных D_{II} и \tilde{c}_0) совпада-

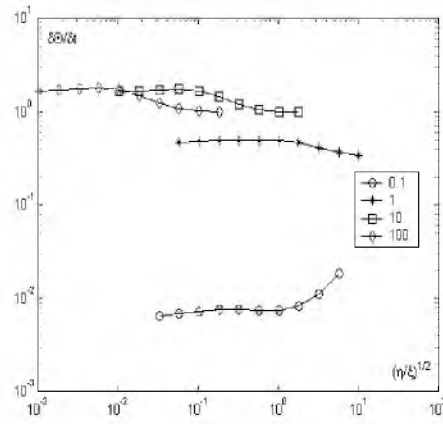


Рис. 4.3. «Производная входа по выходу»: $\delta\Theta/\delta t_0$ от $\sqrt{\eta/\xi}$.

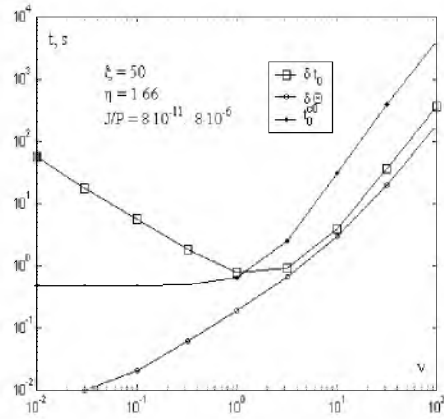


Рис. 4.4. Сравнительное поведение запаздываний, $\bar{J} \ll P$.

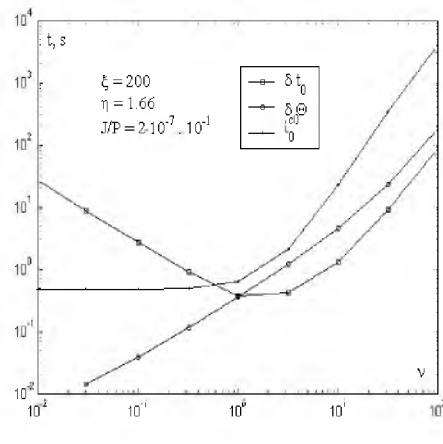


Рис. 4.5. Сравнительное поведение запаздываний, $\bar{J} \approx P$.

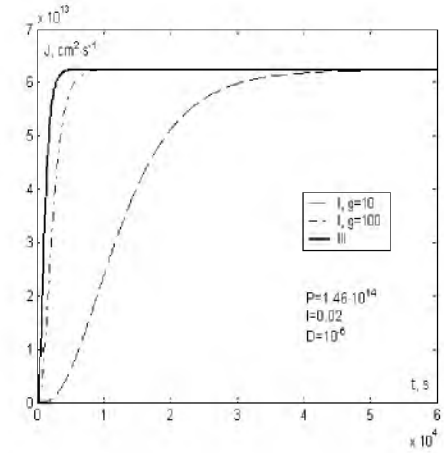


Рис. 4.6. Динамика перехода модели I в III с ростом g .

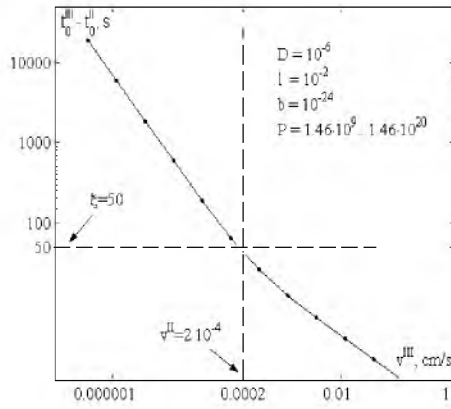


Рис. 4.7. Зависимость \tilde{t}_0 от \sqrt{bP}
(модель III).

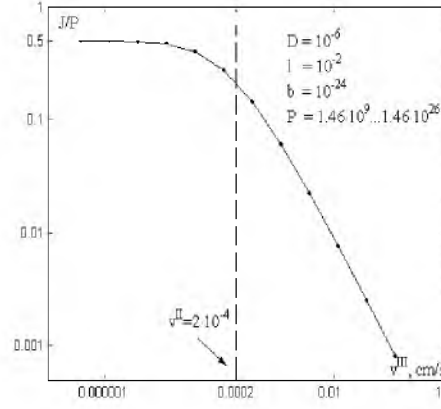


Рис. 4.8. Зависимость J/P от \sqrt{bP}
(модель III).

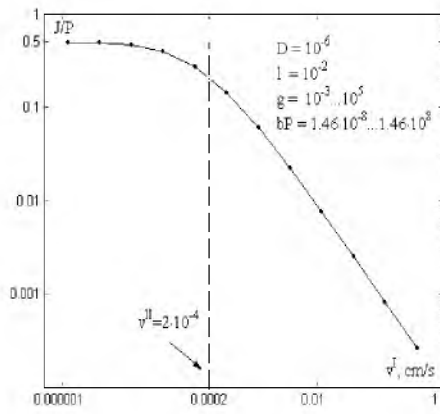


Рис. 4.9. Зависимость \bar{J}/P от \sqrt{bP}/g
(модель I).

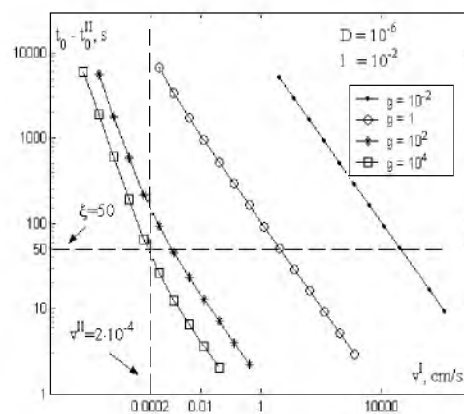


Рис. 4.10. Зависимость \tilde{t}_0 от \sqrt{bP}/g
(модель I).

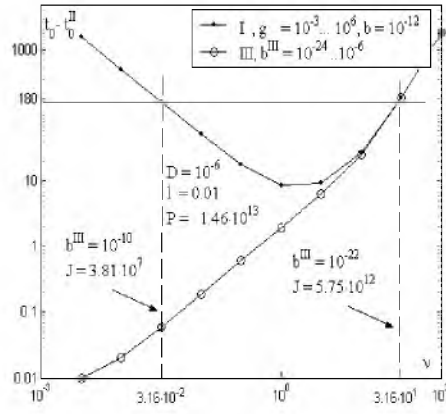


Рис. 4.11. Идентификация моделей I–III по запаздываниям, $b^{III} \equiv \tilde{b}$.

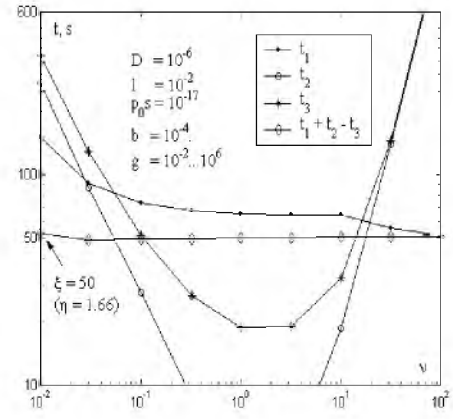


Рис. 4.12. Зависимость слагаемых в формуле (4.17) от ν .

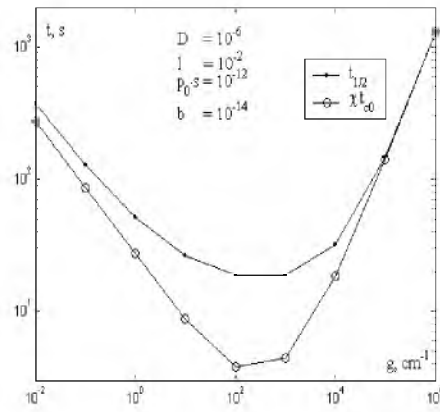


Рис. 4.13. Зависимость $t_{2,3}$ от g .

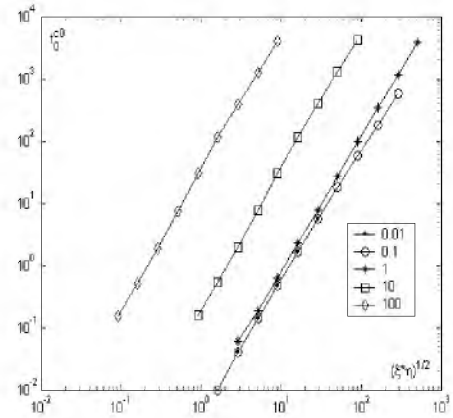


Рис. 4.14. Рост запаздывания t_{c0} .

ют в пределах 5%. Поэтому предлагается эксперимент с двумя давлениями и «стартом» на втором этапе не с нуля, а с достигнутого стационара.

Вначале продолжим рассуждения в рамках модели II ($\bar{c}_0 = \bar{c}_0$). Для второго этапа ($\bar{p}_0 \rightarrow \bar{p}_0^+$, $t \in [t_*, t^*]$) сделаем замену $c_\Delta(t, x) = c(t, x) - c(t_*, x)$ и примем t_* за начало отсчета времени. Здесь $c(t_*, x) = \bar{J}D^{-1}(\ell - x)$, $\bar{J} = \bar{J}_\Pi$, $t_* = t_*^\Pi$, $t^* = t_\Pi^*$. Получим ту же краевую задачу для разности c_Δ , только вместо величин \bar{c}_0 , $J_\Pi(t)$ будут $\Delta\bar{c}_0 = \bar{c}_0^+ - \bar{c}_0$ и $\Delta J_\Pi = J_\Pi - \bar{J}_\Pi$ ($J_\Pi = F_\ell$). Новое время запаздывания вычисляем по формуле

$$\Delta t_0 = \Delta t_* - \frac{\Delta S_*}{\Delta \bar{J}_\Pi}, \quad \Delta S_* \equiv \int_0^{\Delta t_*} \Delta J_\Pi(\tau) d\tau, \quad (4.11)$$

где обозначено $\Delta t_* \equiv t^* - t_*$, $\Delta \bar{J}_\Pi \equiv \bar{J}_\Pi^+ - \bar{J}_\Pi$. В исходном времени интегрирование ведется по $\tau \in [t_*, t^*]$ и величина Δt_0 определяется длиной отрезка между точкой (t_*, S_*) и точкой пересечения асимптоты для функции $S_* + \Delta S(t)$ ($t > t_*$) с горизонтальной прямой $S = S_*$. В модели II $\Delta t_0 = t_0 = \ell^2/6D$ и запаздывание не зависит от $b, g, s, \bar{p}_0, \bar{p}_0^+$.

Вырожденный случай. Напомним, что значения параметра s и комплекса $z = \ell\sqrt{b}/(gD) = \tilde{b}^{1/2}\ell/D$ определяются из анализа стационаров. По известной из эксперимента плотности десорбции $J(t) = bq_\ell^2(t)$ вычисляем $t_1 = t_* - S_*/\bar{J}$ и $t_2 = \Delta t_* - \Delta S_*/\Delta \bar{J}$, т.е. в (4.11) вместо $\Delta J_\Pi(t)$ используем $\Delta J(t) = J(t) - \bar{J}$, $\Delta \bar{J} = \bar{J}^+ - \bar{J}$. Если t_i совпадают с высокой точностью, то обоснованно полагаем, что эксперимент находится в зоне I→II. Ведь в модели I на втором этапе изменилось не только входное давление, но и начальные данные. Хотя теоретически времена запаздывания t_i могут совпасть и в I при специально подобранных \bar{p}_0, \bar{p}_0^+ . Из $t_i = \ell^2/6D$ находим оценку коэффициента диффузии D . Соотношение (4.7) дает значение комплекса g/\sqrt{b} . Однозначно определяется коэффициент объемной десорбции $\tilde{b} = b/g^2$. Для разделения параметров g, b требуется дополнительная информация, например, значение равновесного коэффициента γ ($\tilde{\gamma}$). Если $t_1 \approx t_2$, но $P \sim \bar{J}$ и (или) $P^+ \sim \bar{J}_+$, то можно перейти к нелинейной модели, считая полученные оценки коэффициентов D, \tilde{b} подлежащими уточнению.

Нелинейная модель. Пусть вычисленные значения t_i существенно различны в масштабе времени установления t_* . Обратную задачу решаем последовательно в соответствии с усложнением модели: II→III→I. Известны величины $t_i, s, z = \tilde{b}^{1/2}\ell D^{-1}$, $P = \mu s \bar{p}_0$ и грубые оценки коэффициентов D, \tilde{b} после обработки известной информации $J(t)$ по линейной модели II.

1. В рамках нелинейной модели III справедливы соотношения

$$t_0 + \Theta = \xi + \ell(\tilde{b}\bar{J})^{-1/2} = \xi[1 + 2(z\bar{I})^{-1}] = \xi[\chi + 1], \quad (4.12)$$

$$t_0 = t_1 = t_* - S_*\bar{J}^{-1}, \quad z\bar{I} + 1 = \chi, \quad \Theta = \Theta^{\text{III}}(\tilde{b}, D),$$

$$\chi \equiv \sqrt{P\bar{J}^{-1} - 1} > 1, \quad z \equiv \ell \tilde{b}^{1/2} D^{-1}.$$

Имеем нижнюю грань $t_0 + \Theta = \ell^2/D = 2[t_0^I + \Theta^I]$. Решаем краевую задачу III с текущими оценками параметров D , \tilde{b} и вычисляем аппроксимацию $\Theta^{(1)}$. Заменяя в уравнении (4.12) неизвестную величину Θ на приближение $\Theta^{(1)}$, находим значения $\xi^{(1)}$ и $D^{(1)} = \ell^2/2\xi^{(1)}$, $\tilde{b}^{(1)} = (D^{(1)}z/\ell)^2$. Повторяем итерации до установления, ориентируясь на невязку $|\bar{J} - \bar{J}^{(1,2)}|$.

2. Переходим к модели I только когда существенна разница в переходном процессе $J(t) - J_{III}(t)$ (поскольку $\bar{J}_I = \bar{J}_{III}$, рис. 4.6). Известны значения s , $\tilde{b} = b/g^2$, $D = \tilde{b}^{1/2}\ell/z$. Осталось определить параметр g или b . Выбирая $\Theta^{(1)} = \Theta^{III}$, $\Theta^{(1)} = 2\xi/3$ или даже $\Theta^{(1)} = 0$ (когда очень велика разница между J_{III} и J , $g \ll 1$), можно организовать итерационный процесс на основе соотношения (4.9). Но в конкретной задаче сразу ясно (см. рис. 4.6, 4.11) в каком направлении нужно изменять коэффициент растворения g .

Сопряженные уравнения. Выше при уточнении значения величины всплеск-времени Θ использовался метод простой итерации. Можно реализовать и (квази)ньютоновский алгоритм, но это представляется громоздким. Основная проблема для сходимости — начальное приближение. Этот этап вызывает определенные трудности в связи с начальным всплеском входного потока $F_0(t) = -Dc_x(t, 0)$. Попытаемся сгладить эту неприятность, нацелившись на итерационное уточнение интеграла от входной концентрации, которая монотонна и «глаже»: в силу дифференциального уравнения $\dot{q}_0 = P - bq_0^2 - F_0$ концентрация c_0 интегрально зависит от F_0 .

Для любого решения сопряженного уравнения $\psi_t = -D\psi_{xx}$ имеем

$$\int_0^\ell (\psi c)|_{t=0}^{t_*} dx - D \int_0^{t_*} (c_x \psi)|_{x=0}^\ell dt + D \int_0^{t_*} (\psi_x c)|_{x=0}^\ell dt = 0. \quad (4.13)$$

В случае $\psi = 1$ с учетом $z\bar{I} + 1 = \chi$ получаем уравнение баланса (4.9):

$$t_0 + \Theta = \frac{\ell^2}{2D} + \frac{g\ell + 1}{\bar{I}\sqrt{b}} = \frac{\ell^2}{2D} \cdot \frac{\chi + 1}{\chi - 1} + \frac{1}{\bar{I}\sqrt{b}}. \quad (4.14)$$

В тождество (4.13) можно подставить выражения $c(t_*, x)$ согласно (4.6) и $c(t, \ell) = g\sqrt{J/b}$, $c(0, x) = 0$. Нет информации о $c_0(t)$ и $F_0(t) \equiv -Dc_x(t, 0)$. От одного из соответствующих слагаемых в тождестве (4.13) можно избавиться дополнительным ограничением $\psi(t, 0) = 0$ или $\psi_x(t, 0) = 0$. Предпочтительнее исключить плотность входного потока F_0 ($\psi(t, 0) = 0$). Значения s , z считаем уже известными. Для варианта $\psi = x/\ell$ (знаменатель для нормировки) с учетом граничного условия (4.2) ($x = 0$) получаем

$$f(b, D) \equiv \frac{\bar{c}_0\ell}{2} - \frac{\bar{J}\ell^2}{3D} + \frac{\bar{I}}{\sqrt{b}} + S_* + \frac{gDS_{1/2}^*}{\ell\sqrt{b}} - \frac{D}{\ell} \int_0^{t_*} c_0(t) dt = 0, \quad (4.15)$$

$$S_* = \int_0^{t_*} J d\tau, \quad S_{1/2}^* = \int_0^{t_*} I d\tau, \quad I = \sqrt{J}, \quad \bar{c}_0 = g\sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}.$$

По аналогии с t_0 введем времена запаздывания для $c_0(t)$ и $I(t)$:

$$t_{c0} = t_* - \bar{c}_0^{-1} \int_0^{t_*} c_0(\tau) d\tau, \quad t_{1/2} = t_* - \bar{I}^{-1} \int_0^{t_*} I(\tau) d\tau.$$

Тогда уравнение (4.15) с подстановкой $z\bar{I} + 1 = \chi$ переписется в форме

$$\frac{\ell^2}{6D}[\chi + 2] + \frac{z}{\sqrt{b}} = [\chi - 1]t_0 + t_{1/2} - \chi t_{c0}. \quad (4.16)$$

Подставим выражение \sqrt{b} из уравнения (4.14): $\xi \equiv \ell^2/2D$,

$$\xi = \tilde{\Theta}[\chi - 1] + \chi t_{c0} - t_{1/2} \quad (\tilde{\Theta} \equiv \Theta - \Theta^H = \Theta - \ell^2/3D). \quad (4.17)$$

Итак, диффузионное время ξ представлено в виде $\xi = t_1 + t_2 - t_3$ (рис. 4.12). Рассмотрим асимптотику разности времен $t_2 - t_3$ с ростом коэффициента g . Стационарные концентрации $\bar{c}_{0,\ell}$ ($\bar{c}_0 > \bar{c}_\ell$) удовлетворяют соотношениям

$$P - b\bar{c}_0^2 g^{-2} = \bar{J}, \quad b\bar{c}_\ell^2 g^{-2} = \bar{J} \Rightarrow \bar{c}_0 \bar{c}_\ell^{-1} = \chi \equiv \sqrt{P\bar{J}^{-1} - 1} > 1,$$

$\bar{J} < P/2$. В силу уравнения стационара $\chi = z\bar{I} + 1$ формально при стремлении $g \rightarrow +\infty$ ($z = \ell\sqrt{b}/(gD) \rightarrow +0$) имеем $\chi \rightarrow +1$, $\bar{c}_0 - \bar{c}_\ell \rightarrow +0$, $\bar{c}_{0,\ell}^2 b/g^2 \rightarrow P/2$. Концентрации $\bar{c}_{0,\ell}$ растут согласованно с параметром g . Далее, большая входная концентрация на начальном этапе приводит к быстрому переносу к выходной стороне, но из-за большого значения g относительно малы концентрация q_ℓ и соответствующий десорбционный отток. Наблюдается тенденция к выравниванию интегралов от $c_{0,\ell}(t)$, а не только предельных значений $\bar{c}_{0,\ell}$. Следовательно, разность $t_2 - t_3 = \chi t_{c0} - t_{1/2}$ убывает с ростом коэффициента g (рис. 4.13), поскольку

$$I(t) = c_\ell(t)g^{-1}\sqrt{b}, \quad t_{1/2} = t_* - \bar{I}^{-1} \int_0^{t_*} I(\tau) d\tau = t_* - \bar{c}_\ell^{-1} \int_0^{t_*} c_\ell(\tau) d\tau \equiv t_{c\ell}.$$

Вместе с тем, величина Θ быстро растет (в том числе из-за роста t_*), так что при $g \gg 1$ практически $\ell^2/(2D) \approx [\chi - 1][\Theta - \ell^2/(3D)]$ (установлено численно). Это дает хорошее начальное приближение $\Theta \approx \Theta^{(0)}$ в форме линейной функции от ξ . Итак, при $g \ll 1$ подойдет $\Theta^{(0)} \approx 0$, а при больших g следует брать $\Theta^{(0)}$ из соотношения $\ell^2/2D \approx [\Theta - \ell^2/3D][\chi - 1]$.

Идентификация модели III. Вырождение I→III происходит с ростом g при $\tilde{b} = b/g^2 = \text{const}$. Уравнения вида (4.14), (4.16) для модели III получаются формальным предельным переходом $1/\sqrt{b} = 1/(g\tilde{b}^{1/2}) \rightarrow 0$:

$$t_0 + \Theta = \frac{\ell^2}{2D} \cdot \frac{\chi + 1}{\chi - 1}, \quad \frac{\ell^2}{6D}[\chi + 2] = [\chi - 1]t_0 + t_{1/2} - \chi t_{c0} \quad (z = \ell\tilde{b}^{1/2}D^{-1}).$$

Фиксируем $t_{c0}^{(0)}$ из условия $t_{1/2} - \chi t_{c0} \approx 0$, находим из второго уравнения приближение $D^{(0)}$ и значение $\tilde{b}^{(0)}$ из комплекса z . Решая краевую задачу численно, находим значение $t_{c0}^{(1)}$ и так до установления (несколько итераций). Если рассматриваем I→III, то, совместив таким образом стационары \bar{J}_I и \bar{J}_{III} , растворимость g подбираем по монотонности (рис. 4.6, 4.11).

В исходной нелинейной модели I выбор начального приближения — проблема, которую будем решать аппроксимацией интеграла от входной объемной концентрации $K \equiv \int_0^{t_*} c_0(t) dt$ в соотношениях (4.16), (4.17) ($t_{c0}^{(0)} \approx ?$).

Аппроксимация интеграла K. Когда входная поверхность насыщается очень быстро, можно считать

$$K \approx t_* \bar{c}_0 = t_* g \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})} = t_* \ell \sqrt{P - \bar{J}} (zD)^{-1}.$$

Следующий шаг — учтем интегрально входной поток значением \bar{J} :

$$\dot{q}_0 = -bq_0^2 + P - \bar{J}, \quad q_0(0) = 0 \Rightarrow c_0(t) = gq_0(t) = \bar{c}_0 \tanh\{t\alpha_0\},$$

$\alpha_0 \equiv \alpha/2$, $\alpha \equiv 2\sqrt{b(P - \bar{J})}$. В определенном диапазоне параметров модели это позволяет улучшить сходимость [127], хотя входной поток и занижен. Такое приближение функции $c_0(t)$ качественно отражает реальную картину: график является S-образной кривой насыщения с характерными показателем экспоненты $-\alpha t$ и временем установления τ_* . Поскольку в пределе имеем $F_0(t) \rightarrow \bar{J}$, то стационарная концентрация не изменится ($\tanh \rightarrow 1$). Вычисляем интеграл от концентрации $c_0(t)$ ($t_*: \exp\{-\alpha t_*\} \approx 0$):

$$K \approx \bar{c}_0 [t_* - [b(P - \bar{J})]^{-1/2} \ln 2] = \bar{c}_0 [t_* - g^{-1} [\tilde{b}(P - \bar{J})]^{-1/2} \ln 2].$$

Эта оценка неэффективна при I→III с ростом коэффициента быстрой растворимости g , вырождаясь в $K \approx \bar{c}_0 t_*$, $t_{c0} \approx 0$ (при этом время t_{c0} растет, см. рис. 4.4, 4.5, 4.14). При относительно малых g полагаем в соотношении (4.14) $\Theta \approx 0$ на фоне большого значения t_0 и принимаем $t_{c0} = t_* - \bar{c}_0^{-1} K \approx \ln 2 [b(P - \bar{J})]^{-1/2}$ в (4.16). Тогда получаем линейные уравнения для оценки параметров ξ, η (а значит и коэффициентов D, b):

$$\xi \frac{\chi + 1}{\chi - 1} + \eta \frac{\sqrt{P}}{2I} = t_0, \quad \xi \frac{\chi + 2}{3} + \eta \frac{\sqrt{P}}{2I} (\chi + \ln 2 - 1) = (\chi - 1)t_0 + t_{1/2}.$$

Перейдем к поиску приближения K в более широком диапазоне возможных значений быстрой растворимости g . В уравнении насыщения входной поверхности заменим один сомножитель $q_0(t)$ полученной аппроксимацией $\tilde{q}_0(t) = g^{-1} \bar{c}_0 \tanh\{t\alpha_0\}$, $\alpha_0 \equiv \alpha/2$:

$$\dot{q}_0(t) = -q_0(t) \tanh\{t\alpha_0\} \alpha_0 + P - F_0(t), \quad q_0(0) = 0. \quad (4.18)$$

По построению, если заменить входной поток $F_0(t)$ на \bar{J} , то функция

$$\tilde{q}_0(t) = \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})} \tanh \left\{ t \sqrt{b(P - \bar{J})} \right\}$$

удовлетворяет уравнению (4.18). Ищем такую аппроксимацию функции $\tilde{F}_0(t)$ ($\tilde{F}_0(t) \rightarrow \bar{J}$), которая бы привела к оценке $K \approx \tilde{K}$, пригодной и при больших значениях g . В силу условия (4.2) ориентируемся на $\tilde{F}_0 < P$. Кроме того, требуем соблюдения материального баланса (4.14):

$$\int_0^{t_*} \tilde{F}_0(\tau) d\tau = \int_0^{t_*} F_0(\tau) d\tau \equiv \Theta = \xi \frac{\chi + 1}{\chi - 1} + \eta \frac{\sqrt{P}}{2I}. \quad (4.19)$$

Из физических соображений примем $\tilde{F}_0(t) = \bar{J}[1 + A \exp\{-\beta t\}]$. При выборе β ориентируемся на величину $D(\pi/\ell)^2$, характеризующую скорость убывания входного диффузионного потока в аппроксимирующей линейной задаче II. Выше принята верхняя оценка показателя скорости насыщения поверхности $\alpha = 2[b(P - \bar{J})]^{1/2}$. Значение β уточним позже. Предэкспонента A фиксируется в силу (4.18) (интересует нас именно интеграл K):

$$\int_0^{t_*} \tilde{F}_0 d\tau = \bar{J}[t_* + A\beta^{-1}] = \int_0^{t_*} F_0 d\tau = \bar{J}[\Theta + t_*] \Rightarrow A\beta^{-1} = \Theta.$$

Уточнение показателя β . Интегрируя линейное уравнение

$$\dot{q}_0(t) = -q_0(t) \tanh\{t\alpha_0\}\alpha_0 + (P - \bar{J}) - \bar{J}A \exp\{-\beta t\},$$

получаем следующие представления ($\alpha_0 \equiv \alpha/2$, $\gamma \equiv \alpha/\beta$):

$$\begin{aligned} q_0(t) &= \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})} \tanh\{t\alpha_0\} - \frac{\bar{J}A}{\exp\{t\alpha_0\} + \exp\{-t\alpha_0\}} \times \\ &\times \left[\frac{\exp\{(-\beta - \alpha_0)t\} - 1}{-\beta - \alpha_0} + \frac{\exp\{(-\beta + \alpha_0)t\} - 1}{-\beta + \alpha_0} \right], \\ K &= \int_0^{t_*} c_0(t) dt \approx \bar{c}_0 \left[t_* - \ln 2 [b(P - \bar{J})]^{-1/2} \right] + \\ &+ 4gA\bar{J} \frac{\frac{\gamma}{2} \int_0^1 \frac{u^\gamma - 1}{u^\gamma + 1} du + \frac{\pi}{\gamma} - 1}{\beta^2[\gamma - 2][\gamma + 2]}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

При интегрировании выбиралась замена $u = \exp\{-\beta t\}$, $\exp\{-\beta t_*\} \approx 0$. Рассмотрим показатель $\beta = D(\pi/\ell)^2$, характерный для линейной задачи II (решение представимо рядом по функциям $\exp\{-D(\pi k/\ell)^2\}$). Тогда $[b(P - \bar{J})]^{1/2} \approx \sqrt{bP}$ и $\gamma = \alpha/\beta \approx \xi/\eta$. Тем самым, число γ имеет важный

физический смысл — оно характеризует соизмеримость диффузионного и поверхностного времен. Поскольку речь идет о приближении, то разумно остановиться на рациональных значениях (чтобы интеграл вычислялся в элементарных функциях), например, $\gamma = 1/3, 1/2, 1, 2, 3$.

Пусть $\gamma = 1/2$ (поверхностные процессы медленнее диффузии, относительно низкие температуры). Тогда получаем оценку

$$K = \int_0^{t_*} c_0(t) dt \approx \bar{c}_0 \left[t_* - \ln 2 [b(P - \bar{J})]^{-1/2} \right] - A \frac{g\bar{J}}{b(P - \bar{J})} \times \\ \times \frac{8\pi + 4\ln 2 - 7}{60}, \quad \frac{A}{4[b(P - \bar{J})]^{1/2}} = \Theta = \frac{\ell^2}{D} + \frac{g\ell + 1}{\bar{I}\sqrt{b}} - t_0, \\ t_{c0} = \frac{\ln 2}{g[\tilde{b}(P - \bar{J})]^{1/2}} + \Theta \frac{\bar{J}}{P - \bar{J}} \cdot \frac{8\pi + 4\ln 2 - 7}{60}.$$

Отсюда следует, что при малых g имеем прежнюю оценку t_{c0} ($\Theta \rightarrow 0$). С ростом g при вырождении I→III первое слагаемое убывает и получаем быстрый рост $t_{c0} \sim \Theta$. При $\gamma = 1, 2$ изменится лишь константа в форме дроби: $[2\pi - 2\ln 2 - 1]/3$, $[\pi - 3]/2$. Правда, в случае $\gamma = 2$ (поверхностные процессы быстрее, высокие температуры) приходится раскрывать неопределенность дроби в (4.20). Это делается стандартно. Обозначим числитель через $f(\gamma)$. Тогда $f(2) = 0$, $f'(2) = [\pi - 3]/2$, $f(\gamma) = f'(2)(\gamma - 2) + o(|\gamma - 2|)$. Сокращаем на $\gamma - 2$ и переходим к пределу $\gamma \rightarrow 2$. Отметим, что уточненное представление запаздывания t_{c0} по-прежнему линейно по ξ, η .

Если нужно более точно учесть начальный быстрый рост от нуля входного потока, то выбираем аппроксимацию

$$F_0(t) \approx \tilde{F}_0(t) = \tanh\{\alpha_0 t\} \bar{J} [1 + A \exp\{-\beta t\}].$$

Первый множитель в масштабе времени насыщения поверхности растет от нуля до единицы (S-образно), появляется начальный всплеск. Величина A по-прежнему определяется материальным балансом:

$$\int_0^{t_*} F(t) dt = \int_0^{t_*} \tilde{F}(t) dt \Rightarrow \Theta = -\frac{2\ln 2}{\alpha} + \frac{A\gamma}{\alpha} \int_0^1 \frac{1 - u^\gamma}{1 + u^\gamma} du,$$

$\alpha \equiv 2[b(P - \bar{J})]^{1/2} = \gamma\beta$, $\alpha_0 \equiv \alpha/2$. Вычисляя интеграл K , получаем

$$t_{c0} = \frac{P 2 \ln 2 - \bar{J} \pi}{(P - \bar{J})\alpha} + \frac{2\bar{J} A h(\gamma)}{(P - \bar{J})\alpha},$$

$$h(\gamma) \equiv \frac{\gamma^2}{[\gamma - 2][\gamma + 2]} \left[\int_0^1 \frac{1 - u^\gamma}{1 + u^\gamma} du + \frac{\gamma}{2} - \frac{\pi}{2} \right].$$

Линейность запаздывания t_{c0} по η, Θ (а значит и по η, ξ) сохраняется.

5. ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДВУХСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Математическая модель. Пусть первый слой (входной) состоит из хорошо изученного металла. Проблема — в определении параметров водородопроницаемости на стыке и второго (выходного) слоя. С входной стороны обезводороженной и нагретой до температуры $T(t) = \bar{T}$ пластины скачкообразно создается достаточно высокое постоянное давление $p_0(t) = \bar{p}_0$ водорода в газовой фазе. С выходной стороны производится вакуумирование. Экспериментальными данными считаем плотность выходного десорбционного потока. Примем для первого слоя следующую модель:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in Q_1 \equiv (0, t^+) \times (0, L), \quad (5.1)$$

$$c_0 = c(t, 0) = g(T)q(t), \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, L], \quad (5.2)$$

$$\frac{dq}{dt} = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q^2(t) + D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad t \in [0, t^+]. \quad (5.3)$$

Для второго слоя (используем два начала отсчета по оси x):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_*(T) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in Q_2 \equiv (0, t^+) \times (0, \ell), \quad (5.4)$$

$$u_\ell = u(t, \ell) = g_*(T)v(t), \quad u(0, x) = \varphi_*(x), \quad x \in [0, \ell], \quad (5.5)$$

$$\frac{dv}{dt} = \mu s_*(T)p_\ell(t) - J - D_*(T) \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=\ell}, \quad J = b_*(T)v^2(t). \quad (5.6)$$

Начальные и граничные условия согласованы в смысле

$$g(T_0)q(0) = c_0(0) = \varphi(0), \quad g_*(T_0)v(0) = u_\ell(0) = \varphi_*(\ell), \quad T_0 = T(0).$$

Значению $x = \ell$ соответствует выходная поверхность второго слоя. В режиме вакуумирования на выходе ресорбцией пренебрегаем: $\mu s_* p_\ell \approx 0$.

Примем следующие условия сопряжения на стыке слоев:

$$k(T)c_L(t) - k_*(T)u_0(t) = -D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L, \quad (5.7)$$

$$c_L(t) \equiv c(t, L), \quad u_0(t) \equiv u(t, 0), \quad D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_0. \quad (5.8)$$

В процессе переноса нет накопления атомов водорода между слоями мембраны. Встречные потоки обмена пропорциональны концентрациям, разность равна диффузионному потоку. Потоки обычно будем относить к единичной площади, не добавляя слово плотность.

Требуется по выходному десорбционному потоку (его плотности) $J(t)$, $t \in [0, t_*]$, оценить значения D_* , b_* , g_* , s_* , k , k_* . Будем считать, что для материала первого слоя величины D , b , g , s известны. Для дальнейшего достаточно знать D , s и комплекс g/\sqrt{b} . Время t_* окончания эксперимента определяется выходом на стационар: $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$, $t \geq t_*$. Информация о значениях D_* , b_* , g_* , s_* , k , k_* при различных температурах \bar{T} дает возможность определить параметры и в зависимостях $D_*(T), \dots, k_*(T)$. При наличии других нижних индексов местоположение символа $*$ меняем. Отметим, что хотя при $\mu s_* p_\ell \approx 0$ коэффициент s_* не входит формально в модель, он определяется другими параметрами (см. (5.9)).

Равновесие и стационарная проницаемость. Оцениваемые параметры не являются независимыми. Константы скоростей перехода через границу слоев k , k_* в принятой модели тесно связаны с коэффициентами b , g , s , b_* , g_* , s_* поверхностных процессов. Соответствующее соотношение позволит понизить размерность задачи параметрической идентификации.

Поместим сначала двухслойный образец (не перегородка) в вакуумную камеру и нагреем его с тем, чтобы процесс поглощения водорода был достаточно интенсивным. Поскольку давление \bar{p}_0 водорода и температура \bar{T} постоянны, то через некоторое время в слоях установятся постоянные равновесные концентрации \bar{c} , \bar{u} . Из (5.2), (5.3) (производные равны нулю) получаем $\bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}_0}$, $\gamma = g\sqrt{\mu s/b}$. Поскольку b , g , s предполагаем известными, то коэффициент равновесной растворимости γ известен. Поэтому известна \bar{c} . Прекратим нагрев — при комнатной температуре скорости процессов поглощения и выделения водорода очень малы. Откачаем газ из камеры. При этом практически весь поглощенный водород остается в образце. В режиме вакуумирования нагреваем образец до высокой температуры с целью его дегазации. Зная общее количество поглощенного водорода, концентрацию \bar{c} и геометрические характеристики образца, нетрудно рассчитать \bar{u} . Из условия сопряжения (5.7) $k\bar{c} = k_*\bar{u}$, откуда $\lambda \equiv k/k_* = \bar{u}/\bar{c}$ — известное число при температуре \bar{T} . В рамках принятой модели

$$\bar{u} = \gamma_*\sqrt{\bar{p}_0}, \quad \gamma_* = \frac{g_*\sqrt{\mu s_*}}{\sqrt{b_*}}, \quad \lambda \equiv \frac{k}{k_*} = \frac{\gamma_*}{\gamma} = \frac{g_*\sqrt{s_*b}}{g\sqrt{sb_*}}. \quad (5.9)$$

Замечание 1. Коэффициенты равновесной растворимости γ , γ_* в диапазоне условий, когда равновесные концентрации пропорциональны \sqrt{p} , относительно несложно определяются экспериментально для каждого материала в отдельности. Поэтому для рассматриваемой более сложной задачи будем считать их заданными. Для дальнейшего достаточно, что отношение $\lambda = k/k_*$ известно и для используемой модели связано с поверхностными параметрами модели b , b_* , g , g_* , s , s_* соотношением (5.9).

Таким образом, уровень сложности задачи идентификации по существу определяется четырехмерной подзадачей: нужно при фиксированных температурах \bar{T} уметь определять значения D_* , g_* , b_* , k_* .

Проанализируем информативность стационарного режима проницаемости. Через некоторое время t_* установится стационар $J(t) = \bar{J} = \text{const}$. Из соотношений (5.2), (5.3) следует $c_0(t) = \bar{c}_0$, $t \geq t_*$,

$$\bar{c}_0 = g \sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})} < \bar{c} = g \bar{q}. \quad (5.10)$$

Действительно, из граничного условия (5.6) при $\dot{v} = 0$, $\mu s_* p_\ell = 0$ заключаем, что $\bar{J} = -D_* u_x$, $t \geq t_*$. По абсолютной величине диффузионный поток равен десорбционному. Вследствие $c_t = u_t = 0$ имеем линейные распределения концентраций, т.е. градиенты c_x , u_x постоянны. Из условия сопряжения (5.8) находим $Dc_x = -\bar{J}$, $t \geq t_*$. После подстановки Dc_x в уравнение (5.3) с учетом $\dot{q} = 0$ приходим к выражению (5.10), т.е. $\bar{J} = \mu s \bar{p}_0 - b \bar{q}^2$. После насыщения на входе до значения \bar{c}_0 , соответствующего \bar{p}_0 , устанавливается стационарный режим: проникающий поток равен разности падающего на поверхность потока $\mu s \bar{p}_0$ и десорбции обратно в объем камеры.

Замечание 2. Пусть для первого слоя известен D , а параметры b , g , s — нет. Тогда нельзя подсчитать \bar{c}_0 по формуле (5.10). Но за счет увеличения L , ℓ , \bar{p}_0 можно добиться $\mu s \bar{p}_0 \gg \bar{J}$. Падающий на поверхность поток значительно больше пропускной способности образца. Тогда из (5.10) $\bar{c}_0 \approx g \sqrt{\mu s \bar{p}_0 / b}$. Последнее совпадает с равновесной концентрацией $\bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}_0}$. Тогда во всех формулах вместо \bar{c}_0 следует использовать $\bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}_0}$. Если наряду с растворимостью γ известен коэффициент s , то $\bar{c}_0 = \gamma \sqrt{(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}) / \mu s}$.

Найдем для стационара выражения для концентраций на краях:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_L - \bar{c}_0}{L} = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\bar{J}}{D} &\Rightarrow \bar{c}_L = \bar{c}_0 - \frac{L \bar{J}}{D}, \quad \bar{J} = b_* \bar{v}^2 = \frac{b_* \bar{u}_\ell^2}{g_*^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \bar{u}_\ell = \frac{g_* \bar{J}}{\sqrt{b_*}}, \quad \frac{\bar{u}_\ell - \bar{u}_0}{\ell} = \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\bar{J}}{D_*} &\Rightarrow \bar{u}_0 = \bar{u}_\ell + \frac{\ell \bar{J}}{D_*}. \end{aligned}$$

При $t \geq t_*$ условие (5.7) запишется в виде $k \bar{c}_L - k_* \bar{u}_0 = \bar{J}$. После подстановки найденных выражений для \bar{c}_L , \bar{u}_0 , умножения уравнения на ℓ в обозначениях $x_1 = \ell^2 / D_*$, $x_2 = 1 / \sqrt{b_*}$, $x_3 = g_* \ell$, $x_4 = \ell / k_*$, получим

$$(x_1 + x_4) \bar{J} + x_2 x_3 \bar{J} = \ell \lambda (\bar{c}_0 - L D^{-1} \bar{J}). \quad (5.11)$$

Уравнение позволяет по давлениям \bar{p}_{01} , \bar{p}_{02} и соответствующим стационарам десорбции \bar{J}_1 , \bar{J}_2 однозначно найти величины $\Sigma = x_1 + x_4$, $\Pi = x_2 x_3$.

Сопряженные уравнения. Для однозначного определения значений переменных x_1, x_2, x_3, x_4 нужно еще как минимум два уравнения. Теперь необходимо анализировать переходные процессы. Выберем произвольные решения $\psi(t, x), \psi_*(t, x)$ сопряженных уравнений

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial \psi_*}{\partial t} = -D_* \frac{\partial^2 \psi_*}{\partial x^2}. \quad (5.12)$$

Проведем преобразования вспомогательного характера:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{t_*} \int_0^L \psi [c_t - D c_{xx}] dx dt + \vartheta \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi_* [u_t - D_* u_{xx}] dx dt = \\ &= \int_0^L \psi c \Big|_{t=0}^{t_*} dx - \int_0^{t_*} D c_x \psi \Big|_{x=0}^L dt + \int_0^{t_*} D \psi_x c \Big|_{x=0}^L dt + \\ &+ \vartheta \int_0^\ell \psi_* u \Big|_{t=0}^{t_*} dx - \vartheta \int_0^{t_*} D_* u_x \psi_* \Big|_{x=0}^\ell dt + \vartheta \int_0^{t_*} D_* \psi_x^* u \Big|_{x=0}^\ell dt. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Знак $|$ относится ко всему подынтегральному выражению. Предварительно мембрана обезводорожена и слагаемые с начальными концентрациями $c(0, x), u(0, x)$ в соотношении (5.13) нулевые. Стационарные концентрации $c(t_*, x), u(t_*, x)$ нетрудно рассчитать:

$$\begin{aligned} u(t_*, x) &= \bar{u}_0 - x D_*^{-1} \bar{J}, \quad k \bar{c}_L - k_* \bar{u}_0 = \bar{J}, \quad \bar{c}_L = \bar{c}_0 - L D^{-1} \bar{J}, \\ \bar{c}_0 &= g \sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})} \Rightarrow c(t_*, x) = \bar{c}_0 - x D^{-1} \bar{J}, \\ u(t_*, x) &= \lambda \bar{c}_0 - (\lambda L D^{-1} + k_*^{-1} + x D_*^{-1}) \bar{J}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Информации о потоках на стыке слоев нет ($x = L$ для первого слоя и $x = 0$ для второго). Для исключения соответствующих слагаемых к уравнениям (5.12) добавим условия сопряжения (см. (5.8), (5.7)):

$$D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_L = D_* \frac{\partial \psi_*}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad k \psi(t, L) - k_* \psi_*(t, 0) = -D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_L, \quad (5.15)$$

$\vartheta = k_*/k = 1/\lambda$. В итоге соотношение (5.13) принимает вид

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^L \psi(t_*, x) c(t_*, x) dx + \int_0^{t_*} \psi(t, 0) D c_x(t, 0) dt - \\ &- \int_0^{t_*} D \psi_x(t, 0) c(t, 0) dt + \frac{1}{\lambda} \int_0^\ell \psi_*(t, x) u(t, x) dx - \\ &- \frac{1}{\lambda} \int_0^{t_*} \psi_*(t, \ell) D_* u_x(t, \ell) dt + \frac{1}{\lambda} \int_0^{t_*} D_* \psi_x^*(t, \ell) u(t, \ell) dt. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Все слагаемые поддаются подсчету, если выбрать функции ψ , ψ_* согласно уравнениям (5.12), (5.15). Существенная деталь: не ставятся начальные и граничные условия. Подходящих решений ψ , ψ_* бесконечно много, удобно применять разделение переменных $\psi = \beta(t)r(x)$, $\psi_* = \beta_*(t)r_*(x)$. Из (5.16) будем стремиться получить наиболее простые уравнения $f(x_1, \dots, x_4) = 0$.

I. Пусть $\psi = \text{const}$. В силу однородности соотношения (5.16) по переменным ψ , ψ_* считаем $\psi = 1$. Тогда из условия сопряжения (5.15) получаем $\psi_* = \lambda$. Вычисляем интегралы: $I_3 = I_6 = 0$,

$$I_1 = \int_0^L c(t_*, x) dx = \int_0^L (\bar{c}_0 - xD^{-1}\bar{J}) dx = \bar{c}_0 L - \frac{L^2 \bar{J}}{2D},$$

$$I_2 = \int_0^{t_*} Dc_x(t, 0) dt = \int_0^{t_*} (\dot{q} - \mu s \bar{p}_0 + bq^2) dt \approx \frac{\bar{c}_0}{g} - \bar{J} t_*,$$

$$I_4 = \int_0^\ell u(t_*, x) dx = \lambda \bar{c}_0 \ell - \frac{\lambda L \ell \bar{J}}{D} - \frac{\ell \bar{J}}{k_*} - \frac{\ell^2 \bar{J}}{2D_*},$$

$$I_5 = - \int_0^{t_*} D_* u_x(t, \ell) dt = \int_0^{t_*} (\dot{v} + J) dt = \sqrt{b_*^{-1} \bar{J}} + S_*.$$

В интеграле I_5 $v(0) = 0$ ($\varphi_*(x) \equiv 0$), $\bar{J} = b_* v^2(t_*) \Rightarrow v(t_*) = \sqrt{J/b_*}$.

Через S_* обозначаем интеграл от плотности десорбции $J(t)$, $t \in [0, t_*]$.

Остановимся на приближенном вычислении I_2 (интеграла от bq^2). С остальными слагаемыми проще: $\mu s \bar{p}_0 = \text{const}$, $q(t_*) = c_0(t_*)/g = \bar{c}_0/g$. На входе известно давление \bar{p}_0 , т. е. лишь слагаемое в правой части дифференциального уравнения (5.3). Это не дает возможности извлечь информацию ни о концентрации $c_0(t) = c(t, 0)$, ни о потоке $-Dc_x(t, 0)$. Поэтому будем функцию времени $Dc_x(t, 0)$ заменять в силу граничного условия (5.3) на $\dot{q} - \mu s \bar{p} + bq^2$, $q = c_0/g$ (интеграл с производной $\dot{q}(t)$ преобразуется по частям), а затем интегралы с концентрацией $c_0(t)$ вычислять приближенно.

Для подсчета интегралов с $c_0(t)$ учтем различия скоростей поверхностных процессов при большом перепаде давления на входной и выходной сторонах двухслойной мембраны. На выходе вследствие вакуумирования поверхность обеднена водородом и его накопление является лимитирующим фактором (динамическое граничное условие (5.6)). На входе при $\bar{p}_0 \gg p_\ell$ происходит быстрое насыщение поверхности до уровня \bar{q} , соответствующего \bar{p}_0 , с медленным оттоком диффузанта в объем. При подсчете интегралов с $c_0(t)$ на отрезке времени $[0, t_*]$ в первом приближении можно полагать $c_0(t) \approx \bar{c}_0$ по формуле (5.10). Процедуру уточнения на основе более точной аппроксимации $q(t)$ здесь опускаем (действуем аналогично §§ 3.2, 4).

В новых переменных $x_1 = \ell^2/D_*$, $x_2 = 1/\sqrt{b_*}$, $x_3 = \ell g_*$, $x_4 = \ell/k_*$,

уравнение (5.16) для простейших $\psi = 1$, $\psi_* = \lambda$ принимает вид

$$f_1 \equiv -x_4 \bar{J} - x_1 \bar{J}/2 + x_2 \bar{I} + A + S_* - \bar{J} t_* = 0, \quad (5.17)$$

$$A \equiv \bar{c}_0 L - \frac{L^2 \bar{J}}{2D} + \frac{\bar{c}_0}{g} + \lambda \bar{c}_0 \ell - \lambda \bar{J} \frac{L \ell}{D}, \quad I \equiv \sqrt{J}.$$

Исключая $x_4 = \Sigma - x_1$, получаем линейное уравнение по x_1, x_2 .

Если ввести нормировку $\tilde{x}_2 = x_2/\bar{I}$ и разделить уравнение (5.17) на значение \bar{J} , то получим представление регистрируемого времени запаздывания выходного потока водорода $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$ линейной комбинацией «времен» x_1 (диффузия), \tilde{x}_2 (десорбция) и x_4 (переход из слоя в слой).

II. Пусть $\psi = x/L$, знаменатель L для нормировки. Тогда для линейной функции $\psi_* = \alpha x + \beta$ из условий сопряжения (5.15) получаем

$$\psi_* = \frac{D}{D_*} \cdot \frac{x}{L} + \frac{kL + D}{k_* L}.$$

Поток $-D_* u_x(t, \ell)$ в интеграле I_5 заменяем на сумму $\dot{v} + J$. Далее, полагаем $I_2 = 0$, $I_3 \approx -Dt_* \bar{c}_0/L$, $v(t_*) = x_2 \bar{I}$, в интеграл I_6 подставляем выражение

$$u(t, \ell) = g_* v(t) = g_* b_*^{-1/2} I(t) = x_2 x_3 \ell^{-1} I(t), \quad x_2 x_3 \equiv \Pi.$$

После исключения $x_4 = \Sigma - x_1$ уравнение (5.16) запишется в форме

$$f_2 \equiv a_1 x_1^2 + a_2 x_1 + a_3 x_2 + a_4 = 0, \quad (5.18)$$

где коэффициенты a_i определяются формулами

$$\begin{aligned} a_1 &= -\frac{\bar{J}D}{3\lambda L \ell}, \quad a_2 = \frac{\bar{J}D\Sigma}{\lambda L \ell} - \frac{D\bar{c}_0}{2L} + \bar{J}, \quad a_3 = \bar{I} \left[1 + \frac{D\Sigma}{\lambda L \ell} \right], \\ a_4 &= \frac{L\bar{c}_0}{2} - \frac{\bar{J}L^2}{3D} - \frac{Dt_* \bar{c}_0}{L} + \Sigma \left[\frac{D\bar{c}_0}{L} - 2\bar{J} \right] + \lambda \bar{c}_0 \ell - \frac{\lambda \bar{J} L \ell}{D} + \\ &+ S_* + R, \quad R \equiv -\frac{\bar{J}D\Sigma^2}{\lambda L \ell} + \frac{D\Sigma S_*}{\lambda L \ell} + \frac{D\Pi S_{1/2}^*}{\lambda L \ell}, \quad S_{1/2}^* \equiv \int_0^{t_*} I dt. \end{aligned}$$

III. Для $\psi = (x - L)/L$ имеем

$$\psi_* = \frac{D}{D_*} \frac{x}{L} + \frac{D}{k_* L}, \quad I_2 \approx -\frac{\bar{c}_0}{g} + \bar{J} t_*, \quad I_3 \approx -\frac{Dt_* \bar{c}_0}{L}.$$

В уравнении $f_3 = 0$ вида (5.18) коэффициент a_1 без изменений, в формуле для a_2 вместо \bar{J} будет $\bar{J}/2$, в выражении для a_3 в скобках не будет единицы,

$$a_4 = -\frac{L\bar{c}_0}{2} + \frac{L^2 \bar{J}}{6D} - \frac{Dt_* \bar{c}_0}{L} - \frac{\bar{c}_0}{g} + \bar{J} t_* + \Sigma \left[\frac{D\bar{c}_0}{L} - \bar{J} \right] + R.$$

IV. Можно рассмотреть более сложные варианты $\psi = \beta(t) \sin \sigma x$, $\beta(t) \cos \sigma x$, $\beta(t) \exp \sigma x$, но аналитические выражения получаются более громоздкими. Подходящими будут и любые линейные комбинации указанных пар сопряженных функций ψ , ψ_* . В частности, $f_2 - f_3 = f_1$.

Смысл выбора различных функций ψ , ψ_* в следующем. В варианте I в уравнение (5.16) не входят слагаемые с граничными концентрациями $c_0(t)$, $u_\ell(t)$. В II за счет ограничения $\psi(t, 0) = 0$ не участвует поток $-Dc_x(t, 0)$, в интегралах придается разный вес стационарам концентраций $c(t_*, x)$, $u(t_*, x)$ по толщине мембраны. Можно регулировать, какие величины будут оказывать определяющее влияние при формировании уравнений $f = 0$.

Имеется достаточное количество уравнений для определения величин x_1, \dots, x_4 . Правда, (5.18) — квадратное по x_1 . Нас интересуют положительные решения в физически оправданном диапазоне. При достаточно больших x_2 (малых b_*) в силу $a_1 < 0$, $a_3 > 0$ корни будут иметь разные знаки. Выбираем положительный x_1 . Коэффициент десорбции b_* должен быть относительно мал, поскольку он при квадрате концентрации. С его увеличением водород перестает накапливаться на поверхности.

Каскадный эксперимент. Для идентификации необходимы два значения \bar{J} , соответствующие различным давлениям \bar{p}_0 . После достижения стационара \bar{J} в момент времени t_* скачком увеличиваем давление до $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0$ и дожидаемся нового значения \bar{J}^+ при $t^* = t_* + \Delta t_*$. Если на втором этапе эксперимента формально перенести начало отсчета времени в t_* , то получим уравнения того же вида (5.17), (5.18). Нужна лишь корректировка: «старт» происходит не с $\varphi = 0$, $\varphi_* = 0$, а с функций φ , φ_* , равных стационарным концентрациям (5.14) для давления \bar{p}_0 .

Для второго этапа вместо уравнения (5.17) получим

$$f_4 \equiv f_1^+ - I_1 - I_4 - \bar{q}_0 - x_2 \bar{I} = 0, \quad \bar{I}^2 = \bar{J}, \quad g\bar{q} = \bar{c}_0.$$

Индекс + означает, что следует вместо величин \bar{c}_0 , \bar{J} подставить \bar{c}_0^+ , \bar{J}^+ и заменить отрезок интегрирования на $[0, \Delta t_*]$ ($[t_*, t^*]$). При наличии степени перемещаем индекс + вниз. Два последних слагаемых появилось за счет того, что в интеграле I_2 имеем $q(0) = \bar{q} = \bar{c}_0/g$ и в интеграле I_5 $v(0) = x_2 \bar{I}$. После преобразований и замены $x_4 = \Sigma - x_1$ получаем

$$f_4 \equiv 0.5x_1 \Delta \bar{J} + x_2 \Delta \bar{I} + B + \Delta S_* - \bar{J}^+ \Delta t_* = 0, \quad (5.19)$$

$$\Delta \bar{J} = \bar{J}^+ - \bar{J}, \quad \Delta \bar{I} = \bar{I}^+ - \bar{I}, \quad \Delta \bar{c}_0 = \bar{c}_0^+ - \bar{c}_0,$$

$$B \equiv L \Delta \bar{c}_0 - 0.5 D^{-1} L^2 \Delta \bar{J} + g^{-1} \Delta \bar{c}_0 + \lambda \ell \Delta \bar{c}_0 - \lambda L \ell D^{-1} \Delta \bar{J} - \Sigma \Delta \bar{J}.$$

Через ΔS_* обозначен результат интегрирования $J(t)$ на отрезке времени $[0, \Delta t_*]$ ($[t_*, t^*]$). Аналогичным образом для случая II можно получить

$$f_5 \equiv f_2^+ - I_1 - I_4 - a_3 x_2 \bar{I} = 0, \quad (5.20)$$

где I_i — интегралы в соотношении (5.16) (ψ, ψ_* — из II):

$$I_1 = \frac{\bar{c}_0 L}{2} - \frac{\bar{J} L^2}{3D}, \quad I_4 = -x_1^2 \frac{\bar{J} D}{3\lambda L \ell} + x_1 \left[\frac{D \bar{c}_0}{2L} - \bar{J} \right] + \lambda \bar{c}_0 \ell - \\ - x_4^2 \frac{\bar{J} D}{\lambda L \ell} + x_4 \left[\frac{D \bar{c}_0}{L} - 2\bar{J} \right] - x_1 x_4 \frac{\bar{J} D}{\lambda L \ell} - \frac{\lambda L \ell \bar{J}}{D}, \quad x_4 = \Sigma - x_1.$$

После технических преобразований уравнение (5.20) примет вид (5.18). В выражении для a_4 следует заменить слагаемое $-Dt_* \bar{c}_0 / L$ на $-Dt_* \bar{c}_0^+ / L$ (это интеграл I_3 в тождестве (5.16)). Во всех остальных выражениях для коэффициентов a_i следует вместо значений $\bar{c}_0, \bar{I}, \bar{J}$ писать $\Delta \bar{c}_0, \Delta \bar{I}, \Delta \bar{J}$. Величины $\Delta S_*, \Delta S_{1/2}^*$ — интегралы от $J(t), I(t)$ на отрезке $[0, \Delta t_*]$ ($[t_*, t^*]$).

Если материалы и условия эксперимента таковы, что подынтегральная замена $c_0(t) \rightarrow \bar{c}_0$ представляется неприемлемой, то уравнения $f_i \approx 0$ можно уточнить, аппроксимируя концентрацию $c_0(t) = gq(t)$ по схеме §§ 3.2, 4.

Алгоритм идентификации. Изложим кратко схему оценивания.

- 1) Пусть значения $D, g/\sqrt{b}, \gamma, \gamma_*$ известны ($\sqrt{\mu s} = \gamma \sqrt{b}/g$). Первый этап эксперимента (в условных обозначениях): $t = 0 \Rightarrow \varphi = \varphi_* = 0, p_0 = \bar{p}_0, T = \bar{T}; t = t_* \Rightarrow J = \bar{J}$. Второй этап: $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0, t_* := 0, \varphi, \varphi_*$ согласно формулам (5.14); $t = \Delta t_*, (t^* = t_* + \Delta t_*) \Rightarrow J = \bar{J}^+$.
- 2) Из уравнений (5.11), (5.11)⁺ (для \bar{c}_0, \bar{J} и \bar{c}_0^+, \bar{J}^+) определяем

$$\Sigma = x_1 + x_4 = \ell^2 D_*^{-1} + \ell k_*^{-1}, \quad \Pi = x_2 x_3 = \ell g_* b_*^{-1/2}.$$

По переменным Σ и Π уравнения линейны. Концентрации \bar{c}_0, \bar{c}_0^+ определяются по формуле (5.10) или более грубо $\bar{c}_0 \approx \gamma \bar{p}_0^{1/2}, \bar{c}_0^+ \approx \gamma \bar{p}_0^{+1/2}$ (и тогда значения комплекса g/\sqrt{b} и коэффициента s не нужны).

- 3) Для определения $x_{1,2}$ используем линейные уравнения (5.17) ($f_1 = 0$) и (5.19). Уравнения (5.18), (5.20) целесообразны в случае применения метода наименьших квадратов (когда велики экспериментальные погрешности). Предварительно необходимо подсчитать четыре интеграла от функций $J(t), I(t)$ по отрезкам $[0, t_*]$ и $[0, \Delta t_*]$ ($[t_*, t^*]$).
- 4) Находим значения $D_* = \ell^2/x_1, b_* = 1/\sqrt{x_2}, k_* = \ell/x_4 = \ell/(\Sigma - x_1),$

$$g_* = x_3 \ell^{-1} = \Pi(x_2 \ell)^{-1}, \quad k = \lambda k_*, \quad (5.9) \Rightarrow s_* = b_* \lambda^2 \gamma^2 (g_*^2 \mu)^{-1}.$$

- 5) По значениям коэффициентов модели D_* , g_* , b_* , s_* , k , k_* при различных температурах \bar{T} оцениваются значения D_0^* , E_D^* , \dots , k_0^* , E_k^* .

Нормировка и асимптоты. Фиксируем характерные по порядкам значения \tilde{D}_* , \tilde{b}_* , \tilde{g}_* , \tilde{k}_* , \tilde{t} и введем новые переменные z_i : $D_* = \tilde{D}_* z_1$, $b_* = \tilde{b}_* z_2$, $g_* = \tilde{g}_* z_3$, $k_* = \tilde{k}_* z_4$. Разделив для нормировки стационар (5.11) на величину $\bar{J}\tilde{t}$, получим уравнение в безразмерных величинах:

$$Y + \zeta Z = \Lambda, \quad Y \equiv \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{\tilde{D}_* \tilde{t}} + \frac{1}{z_4} \cdot \frac{\ell}{\tilde{k}_* \tilde{t}},$$

$$Z \equiv \frac{z_3}{\sqrt{z_2}}, \quad \zeta \equiv \frac{\tilde{g}_* \ell}{\bar{I} \tilde{t} \tilde{b}_*^{1/2}}, \quad \Lambda \equiv \frac{\lambda \bar{\ell} \bar{c}_0}{\bar{J} \tilde{t}} - \frac{\lambda \ell L}{D \tilde{t}}.$$

От экспериментальных данных зависят значения ζ и Λ . По двум стационарам однозначно определяются комплексы $Y = Y(z_1, z_4)$ и $Z = Z(z_2, z_3)$.

Уравнение (5.17), деленное на величину $\bar{J}t_*$, переписывается в форме

$$\frac{\zeta_1}{z_1} + \frac{\zeta_2}{\sqrt{z_2}} = 1 + Y \frac{\tilde{t}}{t_*} - \frac{A}{\bar{J}t_*} - \frac{S_*}{\bar{J}t_*}, \quad (5.21)$$

$$\zeta_1 \equiv \frac{\ell^2}{2\tilde{D}_* t_*}, \quad \zeta_2 \equiv \frac{1}{\bar{I} t_* \tilde{b}_*^{1/2}}, \quad S(t) \equiv \int_0^t J d\tau.$$

При вычислении S_*/\bar{J} сначала нормируем плотность десорбции J/\bar{J} , а потом интегрируем. Аналогично преобразуем уравнение (5.19), разделив его на величину $\bar{J}^+ \Delta t_*$ ($\Sigma = Y\tilde{t}$ в выражении B):

$$\frac{\Delta \zeta_1}{z_1} + \frac{\Delta \zeta_2}{\sqrt{z_2}} = 1 - \frac{B}{\Delta t_* \bar{J}^+} - \frac{\Delta S_*}{\Delta t_* \bar{J}^+}, \quad (5.22)$$

$$\Delta \zeta_1 \equiv \frac{\ell^2}{2\tilde{D}_* \Delta t_*} \cdot \frac{\Delta \bar{J}}{\bar{J}^+}, \quad \Delta \zeta_2 \equiv \frac{1}{\Delta t_* \tilde{b}_*^{1/2} \bar{I}^+} \cdot \frac{\Delta \bar{I}}{\bar{I}^+}.$$

Из двух линейных по переменным $1/z_1$, $1/\sqrt{z_2}$ уравнений находим значения переменных z_1 , z_2 и далее определяем $S \mapsto z_4$, $Z \mapsto z_3$.

Проинтерпретируем теперь сопряженные уравнения (5.21), (5.22) как асимптотические соотношения:

$$\frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{2\tilde{D}_*} + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{1}{\tilde{b}_*^{1/2} \bar{I}} - \Sigma + \frac{A}{\bar{J}} = t_0, \quad t_0 \equiv t_* - \frac{S_*}{\bar{J}},$$

$$\frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{2\tilde{D}_*} \cdot \frac{\Delta \bar{J}}{\bar{J}^+} + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{1}{\tilde{b}_*^{1/2} \bar{I}^+} \cdot \frac{\Delta \bar{I}}{\bar{I}^+} + \frac{B}{\bar{J}^+} = \Delta t_0, \quad \Delta t_0 \equiv \Delta t_* - \frac{\Delta S_*}{\bar{J}^+}.$$

В правой части — времена запаздывания. Пересечение асимптоты графика $S(t)$ с осью времени дает t_0 . После скачкообразного повышения давления до $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0$ ($t = t_*$) переносим «параллельно» начало отсчета на плоскости $\{t, S\}$ в точку $\{t_*, S_*\}$ и следим за величиной $\Delta S(t)$ (интегралом от плотности десорбции $J(t)$ на отрезке времени $[t_*, t]$) до определения Δt_0 . Равенства (5.21), (5.22) имеют погрешность: 1) выход на стационар асимптотический (формально $t_* \rightarrow +\infty$); 2) начальный этап быстрого насыщения входной стороны пластины моделировался скачком из-за недостатка информации. Аналогично интерпретируются и уравнения (5.18), (5.20), только дополнительно еще нужно следить за интегралом от $I(t) = \sqrt{J(t)}$. В связи с этими обстоятельствами работа с асимптотами представляется устойчивой к возмущениям методикой параметрической идентификации.

Замечания и упрощения. 1. Пусть коэффициент растворимости γ известен, а γ_* — нет. Тогда считаем величину λ (см. (5.9)) дополнительной переменной. Из стационаров (5.11), (5.11)⁺ находим значения $\tilde{\Sigma} = \Sigma/\lambda$, $\tilde{\Pi} = \Pi/\lambda$. Уравнения (5.17), (5.19) линейны по переменным x_1, x_2, λ . Выразив $x_i(\lambda)$, получаем уравнение (5.18) по λ ($\Sigma = \tilde{\Sigma}\lambda$, $\Pi = \tilde{\Pi}\lambda$).

2. Поменяем слои местами — давление напуска \bar{p}_0 со стороны изучаемого материала. Если при подсчете интегралов на отрезке $[0, \tilde{t}_*]$ $u_0(t) \approx \bar{u}_0$, $t \geq \varepsilon$ ($\varepsilon \ll \tilde{t}_*$), то формально после переобозначения нужно в уравнениях $f = 0$ переставить параметры $\{D, b, g, s, k\}$ и $\{D_*, b_*, g_*, s_*, k_*\}$. Например, уравнение вида (5.17) будет линейным по переменным $1/D_*, 1/g_*, 1/k_*$.

3. Рассмотрим случай облегченного выхода водорода в объем камеры из второго слоя (объемная десорбция). Вместо граничных условий (5.5), (5.6) используем баланс потоков в приповерхностном слое:

$$\mu s_*(T)p_\ell(t) - b_*(T)u^2(t, \ell) - D_*(T)\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{x=\ell} = 0.$$

Водород на поверхности не накапливается, а десорбируется из объема. По измерениям известна функция $J(t) = b_*u^2(t, \ell)$. Здесь b_* — обобщенный коэффициент объемной десорбции (эффективный коэффициент рекомбинации атомов водорода в молекулы). Формально это соответствует в граничных условиях (5.5), (5.6) $g_* = 1$, $\dot{v} = 0$. Ресорбцией пренебрегаем: $\mu s_*p_\ell \approx 0$. Требуется оценить значения параметров водородопроницаемости D_*, b_*, s_*, k, k_* . Алгоритм идентификации упрощается. Из уравнений (5.11), (5.11)⁺ находим $\Sigma = x_1 + x_4$ и $\Pi = \ell x_2 = \ell/\sqrt{b_*}$. Индекс + означает корректировку для второго этапа эксперимента. В уравнениях (5.17)–(5.20) будут отсутствовать слагаемые с x_2 (результат интегрирования \dot{v} на $[0, t_*]$). Для определения D_* ($x_1 = \ell^2/D_*$) можно воспользоваться одним из урав-

нений (5.17)–(5.20). Затем вычисляем коэффициенты

$$k_* = \ell(\Sigma - x_1)^{-1}, \quad k = \lambda k_*, \quad s_* = b_* \gamma_* \mu^{-1} \quad (\gamma_* = \lambda \gamma).$$

Пусть значение растворимости γ_* неизвестно ($\gamma_*^2 = \mu s_*/b_*$; \bar{c}_0 согласно формуле (5.10) или $\bar{c}_0 = \gamma \sqrt{p_0}$; γ , D , g известны). Из уравнений (5.11), (5.11)⁺ находим величины $\tilde{\Sigma} = (x_1 + x_4)/\lambda$, $\tilde{\Pi} = \ell x_2/\lambda$ ($g_* = 1$). Выразим в уравнении (5.17) $x_4 = \tilde{\Sigma}\lambda - x_1$ (слагаемое с x_2 отсутствует). Аналогично в соотношении (5.19) без слагаемого с переменной x_2 подставим $\Sigma = \tilde{\Sigma}\lambda$. Получаем два линейных уравнения по x_1 , λ . Можно использовать и нелинейные уравнения (5.18), (5.20). По $\tilde{\Sigma}$ и $\tilde{\Pi}$ находим значения переменных x_4 , x_2 , затем вычисляем $k = \lambda k_*$, $\gamma_* = \lambda \gamma$ и $s_* = b_* \gamma_*^2/\mu$.

4. Алгоритм идентификации будет работать вычислительно устойчиво, если слагаемые в уравнениях (5.11), (5.17)–(5.20), содержащие переменные x_1 , x_2 , $x_2 x_3$, x_4 , будут сравнимы по порядкам. В частности, значения L^2/D , ℓ^2/D_* не должны сильно отличаться. Иначе система уравнений будет плохо обусловленной. В численных экспериментах рассматривались следующие опорные порядки величин: $\bar{p} = 1$ Torr, $L = 0.1$ cm, $\ell = 10^{-3}$ cm, $D = 10^{-6}$ cm²/s, $D_* = 10^{-9}$ cm²/s, $g = 10^2$ cm⁻¹, $g_* = 10^3$ cm⁻¹, $b = 10^{-16}$ cm²/s, $b_* = 10^{-18}$ cm²/s, $s = 10^{-4}$, $s_* = 10^{-2}$, $k = 10^{-7}$ cm/s, $k_* = 10^{-6}$ cm/s, $\mu = 1.46 \cdot 10^{21}$ 1/cm²s Torr.

Для анализа «соизмеримости» водородопроницаемости слоев следует перейти к безразмерным переменным ϑ , z :

$$\begin{aligned} \vartheta &= tDL^{-2}, \quad x = Lz, \quad \vartheta = tD_*\ell^{-2}, \quad x = \ell z, \\ \vartheta &= t b^2 \bar{c}^2 D^{-1}, \quad z = x b \bar{c} D^{-1}, \quad \vartheta = t b_*^2 \bar{u}^2 D_*^{-1}, \quad z = x b_* \bar{u} D_*^{-1}. \end{aligned}$$

5. Пусть диффузионные времена L^2/D , ℓ^2/D_* несоизмеримы по порядкам, $\varphi = \varphi_* = 0$ и первый слой является «быстрым». Тогда целесообразно рассмотреть квазистационарное линейное приближение

$$c(t, x) \approx \bar{c}(t, x) = c_0(t) - A(t)x, \quad A(t) > 0, \quad c(0) = 0, \quad A(0) = 0.$$

Неразрывность диффузионного потока означает $-DA(t) = D_*u_x(t, 0)$. Уравнение для поверхностной концентрации и баланс на стыке:

$$\begin{aligned} \dot{q}(t) &= \mu s \bar{p}_0 - b q^2(t) + D_* u_x(t, 0), \quad g q(t) = c_0(t), \\ k [c_0(t) + D^{-1} D_* u_x(t, 0) L] - k_* u_0(t) &= -D_* u_x(t, 0). \end{aligned}$$

Второе соотношение дает зависимость $c_0 = f(u_0, u_x)$. После подстановки в первое формально получаем однослойную задачу с динамическими граничными условиями на входе. Для объемной десорбции задача проще.

Упростим модель когда второй слой пластины является «быстрым»: $\tilde{u}(t, x) = u_\ell(t) - A_*(t)(x - \ell)$, $u_\ell(t) = g_*v(t)$. В силу $J(t) = b_*v^2(t)$ остается найти выражение для $A_*(t)$ через параметры модели и измеряемые величины. Из-за отсутствия накопления водорода на стыке

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_0 = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_\ell = -D_* A_* \Rightarrow A_*(t) = D_*^{-1} [\dot{v}(t) + J(t)].$$

Здесь мы воспользовались граничным условием $-D_* u_x(t, \ell) = \dot{v}(t) + J(t)$. Из второго условия сопряжения имеем $kc(t, L) = k_*[-A_*L + g_*v] + \dot{v} + J$. Таким образом, поток $Dc_x(t, L)$ и концентрацию $c(t, L)$ можно выразить через D_* , g_* , b_* , J . В сопряженных уравнениях (на отрезке $[0, L]$) интегралы, содержащие \dot{v} , следует преобразовать по частям с заменой $v^2 = J/b_*$. Фиксируя ψ ($\psi_t = -D\psi_{xx}$), получаем уравнение для оценки параметров.

6. При необходимости можно использовать другие варианты решений сопряженных уравнений. Например, для $\psi_t = -D(\bar{T})\psi_{xx}$ подойдут

$$\begin{aligned} \psi(t, x) &= \beta(t) \sin \nu x (\cos), \quad \beta(t) \exp \nu x, \\ (t - \tau_0) \exp\{(t - \tau_0)\alpha\} \varphi_1(x) &+ \exp\{(t - \tau_0)\alpha\} \varphi_2(x), \\ (t - \tau_0)^m \varphi_m(x) + \dots + \varphi_0(x), \quad &\varphi_1(x) \sin \alpha t + \varphi_2(x) \cos \alpha t. \end{aligned}$$

Подставляя, например, $\psi(t, x) = (t - \tau_0)\varphi_1(x) + \varphi_0(x)$ в уравнение, получим $\varphi_1 = -D[(t - \tau_0)\varphi_1'' + \varphi_0'']$. Полагаем $\varphi_1'' = 0$, $\varphi_1 = d_1x + d_0$, откуда $\varphi_0 = h_3x^3 + h_2x^2 + h_1x + h_0$, $d_1 = -6Dh_3$, $d_0 = -2Dh_2$. Выбором τ_0 придается различный вес входным данным $J(t)$, $I(t)$ при подсчете интегралов от $(t - \tau_0)J(t)$, $(t - \tau_0)I(t)$. Другие варианты ψ_i рассматриваются аналогично: после подстановки в $\psi_t = -D\psi_{xx}$ приравниваем множители при одинаковых функциях времени t и последовательно находим $\varphi_i(x)$.

7. Обратим внимание на то, что уравнение (5.17) имеет вид

$$S = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau = \bar{J}t_* + F(L, \ell, D, g, \bar{c}_0, \bar{J}, \lambda, x_1, x_3, x_4).$$

Это уравнение прямой для количества атомов водорода, покинувших единичную площадку на выходной стороне к моменту времени t_* . Приближение быстрого насыщения на входе приводит к потере слагаемых $\varepsilon(t_*) \rightarrow 0$, $t_* \rightarrow +\infty$. Таким образом, сразу имеем уравнения асимптот для функции $S(t)$. Поэтому можно пользоваться не уравнениями $f_1 = 0$, а временами запаздывания $t_0 = t_* - S_*/\bar{J} = -F/\bar{J}$, сравнивая их с экспериментальными. Аналогично следует анализировать уравнение (5.18):

$$F_1S(t_*) + F_2S_{1/2}(t_*) = \bar{c}_0L^{-1}Dt_* + F.$$

6. МЕТОД КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ИМПУЛЬСОВ

Проанализируем информативность метода концентрационных импульсов (МКИ [102,107]) для решения задачи параметрической идентификации моделей водородопроницаемости. Начнем с рассмотрения модели переноса, когда продиффундировавшие сквозь пластину атомы водорода сразу покидают выходную поверхность, не соединяясь (при высокой температуре) в молекулы. Либо материал таков, что имеет место диффузионный перенос водорода в молекулярной форме. Это приводит к упрощению обратной задачи. Если по условиям эксперимента на поверхности происходит образование молекул водорода и десорбция квадратична по концентрации, то следует пропустить следующий пункт.

6.1. Линейная модель проницаемости

Рассмотрим двухслойную мембрану, предварительно не содержащую растворенного водорода. Пусть материал второго слоя и условия эксперимента таковы, что можно считать выходной поток атомарным (или перенос молекулярный). Уравнение диффузии с обратимым захватом в объеме первого слоя:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_1 a_2 \int_0^t \exp \{(\tau - t) a_2\} c(\tau, x) d\tau, \quad (6.1)$$

$t > 0$, $x \in (0, L)$, $c(0, x) = 0$, $x \in [0, L]$. Интегральное слагаемое получается после подстановки в уравнение $c_t = D c_{xx} - a_1 c + a_2 z$ решения линейного уравнения $z_t = a_1 c - a_2 z$ ($z(0, x) = 0$) для концентрации атомов водорода в ловушках. Уравнение диффузии для второго слоя:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - a_1^* u + a_1^* a_2^* \int_0^t \exp \{(\tau - t) a_2^*\} u(\tau, x) d\tau, \quad (6.2)$$

$t > 0$, $x \in (0, \ell)$, $u(0, x) = 0$, $x \in [0, \ell]$. Для удобства обозначений рассматриваем уравнения (6.1), (6.2) независимо (два начала отсчета по оси абсцисс). Температура \bar{T} постоянна. Условия сопряжения:

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad c(t, L) - u(t, 0) = -h D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L. \quad (6.3)$$

На стыке слоев не происходит накопления водорода, а скачок концентрации пропорционален потоку. Материалы, диапазон температур и давлений таковы, что в равновесии концентрации в слоях практически выравниваются. Здесь можно провести аналогию с теорией теплопроводности, где h называется коэффициентом термического сопротивления.

Параметры D, a_j считаем известными, а D_*, a_j^*, h — искомыми. В соответствии с МКИ [102, 107] с помощью периодического включения диссоциатора во входной камере с молекулярным водородом под давлением $\bar{p}_0 = \text{const}$ создается ступенчатая концентрация растворенного водорода в приповерхностном объеме первого слоя пластины:

$$c(t, 0) = \varkappa_0 + (-1)^j \varkappa_1, \quad j\pi < \omega t < (j+1)\pi, \quad t > 0, \quad (6.4)$$

$$\varkappa_0 - \varkappa_1 > 0, \quad c(t, 0) = \varkappa_0 - 2i\varkappa_1 \sum [k\pi]^{-1} \exp\{ik\omega t\}.$$

Суммирование ведется по $k = \pm 1, \pm 3, \dots$. Моментам времени $t = j\pi/\omega$ ($j = 0, 1, \dots$) соответствуют быстрые переходные процессы, которые не учитываются. Для этого частота ω выбирается малой. Измерение текущей приповерхностной концентрации проблематично. Поэтому, зная характер изменения $c_0(t) = c(t, 0)$, считаем константы \varkappa_0, \varkappa_1 неизвестными.

В молекулярном случае модель (6.4) в первом приближении соответствует скачкообразному изменению входного давления. Возможные уточнения и модификации зависят от материалов и условий эксперимента. Для определенности остановимся пока на текущем упрощенном варианте.

На выходной стороне в условиях откачки водорода вакуумной системой имеем граничное условие первого рода: $u(t, \ell) = 0, \quad t \geq 0$. Измеряется давление $p_\ell(t)$, вызванное диффузионным потоком плотности $F(t)$:

$$p_\ell(t) = \theta_1 \int_0^t F(\tau) \exp\left\{\frac{\tau - t}{\theta_0}\right\} d\tau, \quad F(t) = -D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_\ell. \quad (6.5)$$

Со временем на выходе устанавливаются колебания $p_\ell(t)$ и $F(t)$.

С учетом линейности уравнений рассмотрим вспомогательную задачу — изучим «реакцию» мембраны на одну входную гармонику:

$$\begin{aligned} c(t, 0) &= \varkappa_0 - 2i\varkappa_1 [n\pi]^{-1} [\exp\{in\omega t\} - \exp\{-in\omega t\}] = \\ &= \varkappa_0 + 4\varkappa_1 [n\pi]^{-1} \sin n\omega t, \quad n = 2m - 1, \quad m \in \mathbb{N}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Ищем решения $c(t, x), u(t, x)$ с граничным условием (6.6) в форме

$$\begin{aligned} c(t, x) &= c_0(x) + c_n(x) \exp\{in\omega t\} + c_{-n}(x) \exp\{-in\omega t\}, \\ u(t, x) &= u_0(x) + u_n(x) \exp\{in\omega t\} + u_{-n}(x) \exp\{-in\omega t\}. \end{aligned}$$

Чертой сверху обозначается комплексное сопряжение: $c_0 = \bar{c}_0$,

$c_n = \bar{c}_{-n}$, $u_0 = \bar{u}_0$, $u_n = \bar{u}_{-n}$. Подставим $c(t, x)$ в уравнение (6.1):

$$\begin{aligned} & in\omega c_n(x) \exp\{in\omega t\} - in\omega c_{-n}(x) \exp\{-in\omega t\} = \\ & = D[c_0''(x) + c_n''(x) \exp\{in\omega t\} + c_{-n}''(x) \exp\{-in\omega t\}] - \\ & - a_1[c_0(x) + c_n(x) \exp\{in\omega t\} + c_{-n}(x) \exp\{-in\omega t\}] + \\ & + \frac{a_1 a_2}{a_2 + in\omega} [\exp\{in\omega t\} - \exp\{-a_2 t\}] c_n(x) + \frac{a_1 a_2}{a_2 - in\omega} \times \\ & \times [\exp\{-in\omega t\} - \exp\{-a_2 t\}] c_{-n}(x) + a_1 c_0(x) [1 - \exp\{-a_2 t\}]. \end{aligned}$$

Если собрать коэффициенты при $\operatorname{Re} c_n$, $\operatorname{Im} c_n$, содержащие $\exp\{-a_2 t\}$, то можно убедиться, что они равномерно по n сколь угодно малы при больших $t \geq t^*$. Из технических соображений удобно фиксировать момент времени $t^* = 2\pi k/\omega$, $k \gg 1$ ($(k+1)$ -е включение диссоциатора). Далее рассматриваем $t \geq t^*$, когда колебания $p_\ell(t)$, $F(t)$ на выходе практически установившиеся, экспоненциально затухающие слагаемые пренебрежимо малы. С учетом этого условия получаем $c_{-n}(x) = \bar{c}_n(x)$,

$$c_0''(x) = 0, \quad c_n''(x) + G_n c_n(x) = 0, \quad G_n \equiv \frac{\omega^2 n^2 - i\omega n(a_1 + a_2)}{D(a_2 + in\omega)}. \quad (6.7)$$

Обозначим через λ_n один из двух квадратных корней из комплексного числа $-G_n$ (для определенности $\operatorname{Re} \lambda_n > 0$, вторым корнем будет $-\lambda_n$, $\operatorname{Re} \lambda_n \neq 0$, $\operatorname{Im} \lambda_n \neq 0$) и выпишем общее решение уравнения (6.7):

$$c_0(x) = A_0(x - L) + B_0, \quad c_n(x) = A_n \exp\{\lambda_n(x - L)\} + B_n \exp\{-\lambda_n(x - L)\}.$$

Константы A_0 , B_0 , A_n , B_n являются пока произвольными. Аналогичные формулы получаются для второго слоя (в обозначениях добавится только индекс *). Из граничного условия $u(t, \ell) = 0$ следует

$$B_0^* = 0, \quad A_n^* = -B_n^*, \quad u_0(x) = A_0^*(x - \ell), \quad u_n(x) = 2A_n^* \operatorname{sh}\{\lambda_n^*(x - \ell)\}.$$

Из условий сопряжения (6.3) получаем $DA_0 = D_* A_0^*$,

$$B_0 + A_0^* \ell = -hDA_0, \quad D\lambda_n(A_n - B_n) = 2D_* A_n^* \lambda_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\},$$

$$A_n + B_n - 2A_n^* \operatorname{sh}\{-\lambda_n^* \ell\} = -hD\lambda_n(A_n - B_n),$$

откуда находим $A_0 = D^{-1}D_* A_0^*$, $B_0 = -A_0^* \ell - hD_* A_0^*$ и

$$A_n - B_n = 2D^{-1}\lambda_n^{-1}D_* \lambda_n^* A_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\},$$

$$A_n + B_n = 2A_n^* \operatorname{sh}\{-\lambda_n^* \ell\} - 2hD_* A_n^* \lambda_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\},$$

$$A_n = A_n^* [\operatorname{sh}\{-\lambda_n^* \ell\} + D_* \lambda_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\}(-h + D^{-1}\lambda_n^{-1})],$$

$$B_n = A_n^* [\operatorname{sh}\{-\lambda_n^* \ell\} + D_* \lambda_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\}(-h - D^{-1}\lambda_n^{-1})].$$

Константы A_0^* , A_n^* фиксируются граничным условием (6.6):

$$\begin{aligned} c_0(0) &= -A_0 L + B_0 = -D^{-1} D_* A_0^* L - A_0^* \ell - h D_* A_0^* = \varkappa_0, \\ A_0^* &= -\varkappa_0 \tilde{A}_0, \quad \tilde{A}_0^{-1} = h D_* + \ell + D^{-1} D_* L, \\ c_n(0) &= -2i\varkappa_1 [n\pi]^{-1} = A_n \exp\{-\lambda_n L\} + B_n \exp\{\lambda_n L\}, \\ A_n^* &= -2i\varkappa_1 [n\pi]^{-1} \tilde{A}_n, \quad \Omega_n^\pm = [1 \pm h D \lambda_n] [D \lambda_n]^{-1}, \\ \tilde{A}_n^{-1} &= \exp\{-\lambda_n L\} [\operatorname{sh}\{-\lambda_n^* \ell\} + \Omega_n^- D_* \lambda_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\}] + \\ &\quad + \exp\{\lambda_n L\} [\operatorname{sh}\{-\lambda_n^* \ell\} - \Omega_n^+ D_* \lambda_n^* \operatorname{ch}\{-\lambda_n^* \ell\}]. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Вследствие граничного условия (6.6) получаем выражение

$$\begin{aligned} F(t) &= -D_* [A_0^* + 2A_n^* \lambda_n^* \exp\{in\omega t\} + 2\bar{A}_n^* \bar{\lambda}_n^* \exp\{-in\omega t\}] = \\ &= \varkappa_0 \tilde{A}_0 D_* + \frac{4i\varkappa_1}{n\pi} [\tilde{A}_n D_* \lambda_n^* \exp\{in\omega t\} + \bar{\tilde{A}}_n D_* \bar{\lambda}_n^* \exp\{-in\omega t\}]. \end{aligned}$$

Отсюда в терминах скалярного произведения в комплексном пространстве $L_2 = L_2([t^*, t^* + 2\pi/\omega], \mathbb{C})$ ($t^* = 2k\pi/\omega$, $k \gg 1$) приходим к выражению

$$F_n = \langle F(t), \exp\{in\omega t\} \rangle_{L_2} = \int F(t) \exp\{-in\omega t\} dt = \frac{8i\varkappa_1}{n\omega} \tilde{A}_n D_* \lambda_n^*,$$

$n = 2m - 1$. Поскольку после t^* колебания $p_\ell(t)$ практически периодичны с периодом $2\pi/\omega$, то после интегрирования по частям имеем

$$F = \frac{1}{\theta_1} \left[\frac{dp_\ell}{dt} + \frac{p_\ell}{\theta_0} \right] \Rightarrow F_n = \frac{1 - in\omega\theta_0}{\theta_0\theta_1} \langle p_\ell(t), \exp\{in\omega t\} \rangle_{L_2}.$$

Таким образом, при вычислении моментов F_n можно использовать либо давление $p_\ell(t)$, либо определенный по $p_\ell(t)$ выходной поток $F(t)$.

Вернемся к исходному граничному условию (6.4). В силу линейности модели и принципа суперпозиции получаем следующий способ получения уравнений $f(D, a_1, a_2, D_*, a_1^*, a_2^*, h) = 0$, связывающих в явной алгебраической форме искомые параметры с измерениями.

Вычислив $F_n = \langle F, \exp\{in\omega t\} \rangle_{L_2}$, $F_r = \langle F, \exp\{ir\omega t\} \rangle_{L_2}$, получим

$$F_n = \frac{8i\varkappa_1}{n\omega} \tilde{A}_n D_* \lambda_n^* \Rightarrow f(D_*, a_1^*, a_2^*, h) \equiv nF_n \tilde{A}_r \lambda_r^* - rF_r \tilde{A}_n \lambda_n^* = 0.$$

Числа \tilde{A}_n , \tilde{A}_r определяются формулой (6.8), в которой $\lambda_n = \sqrt{-G_n}$, $\operatorname{Re} \lambda_n > 0$, а выражение G_n определено в (6.7) (λ_n^* задается аналогично).

Остается варьированием нечетных натуральных n, r ($n \neq r$) выбрать достаточное количество алгебраических уравнений $f = 0$ указанного вида.

Замечания. Без принципиальных изменений рассматривается вариант, когда материалы настолько разнородны, что равновесные концентрации водорода существенно различны. Тогда (ценою увеличения числа оцениваемых коэффициентов) корректируем соответствующее условие сопряжения: $kc(t, L) - k_*u(t, 0) = -Dc_x(t, L)$. Дополнительная информация о равновесных концентрациях в материалах слоев (в диапазоне адекватности модели) позволяет считать известным отношение $\gamma = k_*/k$.

Пусть частота ω такова, что за полупериод с выключенным диссоциатором концентрации успевают падать до практически стационарных: $c(t, x) = \bar{c}_0 - D^{-1}\bar{J}x$, $u(t, x) = \bar{u}_0 - D_*^{-1}\bar{J}x$. Если концентрацию \bar{c}_0 можно считать известной (например, равновесной с давлением \bar{p}_0 молекулярного водорода, $\bar{c}_0 \propto \sqrt{\bar{p}_0}$), то из $u(t, \ell) = 0$ и условия сопряжения получаем соотношение $\bar{c}_0 - D^{-1}\bar{J}L - D_*^{-1}\bar{J}\ell = h\bar{J}$, которое позволяет понизить размерность обратной задачи параметрической идентификации.

6.2. Нелинейная модель с квадратичной десорбцией

С входной стороны нагретой до температуры $T(t) = \bar{T}$ пластины создается давление $p_0 = \bar{p} = \text{const}$ водорода в газовой фазе. С выходной стороны производится постоянная откачка газа вакуумной системой. Через некоторое время устанавливается стационарный выходной поток водорода $\bar{J} = \text{const}$. Затем на входе периодически включается и выключается диссоциатор. Это позволяет в подповерхностном слое создавать почти прямоугольные импульсы концентрации растворенного водорода. Период подбирается так, чтобы при выключении диссоциатора выходной поток газа успевал падать до уровня \bar{J} , а при включенном — монотонно возрастая, выходить на горизонтальную асимптоту ($J \approx \bar{J}_h = \text{const} > \bar{J}$). Потоки обычно относим к единичной площадке поверхности, не добавляя слово плотность.

Напомним модель с поверхностной десорбцией (ПД):

$$\begin{aligned} c_t(t, x) &= D(T)c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, \ell], \\ c_0(t) &= c(t, 0) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = c(t, \ell) = g(T)q_\ell(t), \\ c_0(0) &= g(T_0)q_0(0) = \varphi(0), \quad c_\ell(0) = g(T_0)q_\ell(0) = \varphi(\ell), \\ \dot{q}_0(t) &= \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + D(T)c_x(t, 0), \\ \dot{q}_\ell(t) &= -J(t) - D(T)c_x(t, \ell), \quad J(t) = b(T)q_\ell^2(t). \end{aligned}$$

Периодическое включение диссоциатора, резко повышающего скорость проникновения водорода в объем, приводит к ступенчатой концентрации (граничному условию I рода вместо динамического):

$$c_0(t) = c(t, 0) = \varkappa_0 + (-1)^j \varkappa_1, \quad j\pi < \omega t < (j+1)\pi, \quad t > 0, \quad (6.9)$$

$$c_0(t) = \varkappa_0 - i\varkappa_1 \sum_{k=\pm 1, \pm 3, \dots} \frac{2}{k\pi} \exp\{ik\omega t\} = \varkappa_0 + \varkappa_1 \sum_{n=1, 3, \dots} \frac{4}{n\pi} \sin n\omega t.$$

Моментам времени $j\pi/\omega$ соответствуют относительно быстрые переходные процессы, которые не учитываются. Изменения $c_0(t)$ практически скачкообразны. Для этого частота ω в эксперименте выбирается малой. В момент выключения диссоциатора концентрация c_0 велика, квадратичный отток bq_0^2 значительно превосходит приток и концентрация $c_0(t)$ очень быстро убывает (в масштабе периода). Зная характер изменения входной концентрации, мы вынуждены считать константы \varkappa_0 , \varkappa_1 неизвестными.

Стационарная проницаемость. По постановке МКИ-эксперимента к моментам переключения (на полупериодах) концентрация $c(t, x)$ успевает выйти на стационарные режимы проницаемости. Стационары подробно анализировались, но для автономности изложения кратко приведем необходимое. Модель соответствует условиям, когда равновесная концентрация растворенного в металле водорода пропорциональна квадратному корню из давления молекулярного водорода у поверхности ($p_0 = p_\ell = \bar{p} = \text{const}$):

$$\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2 \Rightarrow \bar{c} = g \bar{q} = \gamma \sqrt{\bar{p}}, \quad \gamma \equiv g \sqrt{\mu s b^{-1}}, \quad T = \bar{T}.$$

Коэффициент равновесной растворимости γ будем считать известным. В рамках модели $\gamma = g \sqrt{\mu s / b}$, $\gamma = \gamma(\bar{T})$, \bar{T} — температура, при которой проводится насыщение образца и эксперимент МКИ. Вариант, когда значение γ предварительно не определяется, рассмотрим позже.

Проанализируем информативность соответствия $\bar{p}_0 \mapsto \bar{J}$: при постоянном давлении напуска $p_0(t) = \bar{p}_0$ и вакуумировании на выходе в пластине устанавливается стационарный поток $J(t) = \bar{J}$, $t \geq t_*$. Распределение концентрации линейно: $r \equiv 1/\sqrt{b}$, $I \equiv \sqrt{\bar{J}}$,

$$c(t, x) = c(t_*, x) = D^{-1} \bar{J}(\ell - x) + gr \bar{I}, \quad t \geq t_*. \quad (6.10)$$

С другой стороны, при $t \geq t_*$ в силу граничного условия

$$\dot{q}_0 = 0 \Rightarrow c(t, 0) = \bar{c}_0 = gr \sqrt{\mu s \bar{p}_0} - \bar{J}. \quad (6.11)$$

Сравнивая равенства (6.10) и (6.11) ($x = 0$), получаем уравнение стационара $f(D, g, b, s) = 0$, связывающее параметры в алгебраической форме:

$$gr \sqrt{\mu s \bar{p}_0} - \bar{J} - gr \bar{I} - \ell D^{-1} \bar{J} = 0. \quad (6.12)$$

По двум уравнениям (6.12) (для различных \bar{p}_{0i}) однозначно определяются коэффициент s и комплекс $X = Dg/\ell\sqrt{b} = Dgr/\ell$. По значениям γ , s , X находим $D = \sqrt{\mu s} X \ell / \gamma$, $gr = \gamma / \ell \sqrt{\mu s} = \ell X / D$. Большого анализ равновесного и стационарного режимов не дает: параметры g , b не разделяются.

Замечание 1. В силу (6.11) выполнено $\bar{c}_0 < \bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}_0}$ за счет вычитаемого \bar{J} . Но когда $\mu s \bar{p}_0 \gg \bar{J}$, т.е. поток атомов водорода на входную поверхность значительно превосходит пропускную способность мембраны, в соотношении (6.12) первое слагаемое можно заменить на $\gamma\sqrt{\bar{p}_0}$. Из двух таких линейных по $1/D$, gr уравнений при $\bar{p}_0 = \bar{p}_{0i}$, $\bar{J} = \bar{J}_i$ находим значения D и gr , затем коэффициент s из соотношения $\gamma = gr\sqrt{\mu s}$.

Необходимо еще одно уравнение. Но с учетом погрешностей измерений их нужно больше (затем можно воспользоваться усреднением или методом наименьших квадратов). Ниже укажем два способа, позволяющих формировать любое число уравнений $f(D, g, b) = 0$, связывающих в недифференциальной форме оцениваемые параметры с экспериментальными данными.

Ряды Фурье. Вследствие граничного условия (6.9) через некоторое время t^* на выходе устанавливаются колебания плотности потока десорбции $J(t) = J_\ell(t)$, не зависящие от начального распределения $c(0, x) = \varphi(x)$. Для $t \geq t^* \gg 1$ ($t \neq j\pi/\omega$) будем искать $c(t, x)$ в форме ряда

$$c(t, x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n(x) \exp\{in\omega t\}.$$

Нелинейность модели не позволяет воспользоваться принципом суперпозиции колебаний. Вещественность $c(t, x)$ влечет комплексную сопряженность c_n и c_{-n} . Поэтому ограничиваемся рассмотрением неотрицательных целых n . Из-за сильного сглаживающего эффекта уравнения диффузии нас будут интересовать гармоники с небольшим n . Высокие гармоники с достаточной точностью определить трудно. После подстановки ряда в уравнение диффузии и граничное условие $\dot{c}_\ell(t) = -gJ(t) - gDc_x(t, \ell)$ получаем

$$in\omega c_n(x) = Dc_n''(x), \quad in\omega c_n(\ell) = -gDc_n'(\ell) - gJ_{\langle n \rangle}. \quad (6.13)$$

Здесь штрих — производная по x , $J_{\langle n \rangle}$ — коэффициенты Фурье:

$$J_{\langle n \rangle} = \frac{\omega}{2\pi} \langle J(t), \exp\{in\omega t\} \rangle_{L_2} = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t_1}^{t_2} J(\tau) \exp\{-in\omega\tau\} d\tau,$$

$$L_2 = L_2([t_1, t_2], \mathbb{C}), \quad t_1 = j_* \frac{\pi}{\omega}, \quad t_2 = (j_* + 2) \frac{\pi}{\omega}, \quad t_1 \geq t^*.$$

Отрезок времени $[t_1, t_2]$ соответствует периоду установившихся колебаний. Пусть для определенности на первом полупериоде диссоциатор включен.

С учетом условия (6.9) имеем начальные данные $c_0(0) = \varkappa_0$,

$$c_n(0) = -2i\varkappa_1[n\pi]^{-1} \quad (n - \text{нечетное}), \quad c_n(0) = 0 \quad (n - \text{четное}, \quad n \neq 0).$$

После интегрирования $in\omega c_n = Dc_n''$ две произвольные постоянные определяются начальными данными и вторым соотношением (6.13):

$$c_0(x) = -xD^{-1}J_{\langle 0 \rangle} + \varkappa_0, \quad c_n(x) = 2A_n \operatorname{sh}\{\lambda x\} - \frac{2i\varkappa_1}{n\pi} \exp\{-\lambda x\}.$$

Здесь $\lambda = (1+i)[n\omega/(2D)]^{1/2}$, величины A_n определяются из

$$A_n[in\omega \operatorname{sh}\{\lambda \ell\} + \lambda gD \operatorname{ch}\{\lambda \ell\}] = -0.5gJ_{\langle n \rangle} + i\varkappa_1 \frac{in\omega - \lambda gD}{n\pi \exp\{\lambda \ell\}},$$

n — нечетное натуральное, для четных отсутствуют слагаемые с \varkappa_1 .

С другой стороны, в силу соотношений $J = bq_\ell^2$, $c_\ell = gq_\ell$ имеем

$$c_\ell(t) = \frac{gI(t)}{\sqrt{b}} \Rightarrow c_n(\ell) = grI_{\langle n \rangle}, \quad I_{\langle n \rangle} = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{J(\tau)} \exp\{-in\omega\tau\} d\tau.$$

Приравнявая $grI_{\langle n \rangle}$ к полученному выше выражению для $c_n(x)$ при $x = \ell$, получаем следующие уравнения $f_n(D, b, g) = 0$ ($\lambda = \lambda(n, D)$):

$$I_{\langle n \rangle}[in\omega r + \ell X \lambda \operatorname{cth}\{\lambda \ell\}] + J_{\langle n \rangle} + \frac{2i\varkappa_1 \lambda D}{n\pi \operatorname{sh}\{\lambda \ell\}} = 0. \quad (6.14)$$

Подстановка $\lambda^2 D = in\omega$ дает

$$I_{\langle n \rangle}[in\omega r + \ell X \lambda \operatorname{cth}\{\lambda \ell\}] + J_{\langle n \rangle} - \frac{2\omega \varkappa_1}{\pi \lambda \operatorname{sh}\{\lambda \ell\}} = 0. \quad (6.15)$$

Для четных натуральных n будет отсутствовать последнее слагаемое, $n = 0$ не используем, поскольку в соотношении $X L_{\langle 0 \rangle} = -J_{\langle 0 \rangle} + D\varkappa_0/\ell$ нет дополнительной информации о значениях g, b (но можно вычислить \varkappa_0). Уравнения (6.15) линейны по $r = 1/\sqrt{b}$ и \varkappa_1 . При каждом n их можно преобразовать в два уравнения: $\operatorname{Re} = 0$, $\operatorname{Im} = 0$. Исключая \varkappa_1 , находим коэффициент десорбции b , а по значению gr определяем и параметр g . Полученные соотношения справедливы для любого периода работы диссоциатора.

Если период колебаний не произволен, а именно тот, при котором $J(t)$ успевает в течение полупериодов выходить на асимптоты $J = \bar{J}_h$, $J = \bar{J}$, то уравнение (6.14) упрощается. В силу (6.9), (6.10) приходим к выражению $2\varkappa_1 = D^{-1}[\bar{J}_h - \bar{J}]\ell + gr[\bar{I}_h - \bar{I}]$. Подставляя в (6.14), получим

$$I_{\langle n \rangle}[in\omega r + \ell X \lambda \operatorname{cth}\{\lambda \ell\}] + J_{\langle n \rangle} + i\ell \lambda \frac{\bar{J}_h - \bar{J} + X[\bar{I}_h - \bar{I}]}{n\pi \operatorname{sh}\{\lambda \ell\}} = 0. \quad (6.16)$$

Отсюда при известных X, D по явной формуле находим $r = 1/\sqrt{b}$. Затем из комплекса X и коэффициента равновесия γ определяем параметр g .

Замечание 2. Можно использовать и другие варианты уравнений. Представим гармонику $c_{-n}(\ell) \exp\{-in\omega t\} + c_n(\ell) \exp\{in\omega t\}$ в вещественной форме $\Omega_n \sin(n\omega t + \varphi_n)$. Аналогично поступаем с соответствующей гармоникой в разложении функции $grI(t)$ в ряд Фурье. Приравнявая для $n \geq 1$ амплитуды и (или) фазы, получаем соотношения для искоемых параметров. Вычисление фаз по измерениям выполняется с большей точностью.

Замечание 3. С ростом номера n четные и нечетные гармоники в представлении концентрации $c(t, x)$ рядом различаются все меньше. Для четных $n > 1$ уравнения (6.14), (6.15) проще — нет слагаемого с \varkappa_1 . Но если мембрана очень тонкая, то в силу начальных данных $c_n(0) = 0$ даже при малых n четные гармоники будут слабо выражены и малоинформативны с учетом экспериментальных погрешностей.

Сопряженные уравнения. Изложим еще один способ получения уравнений $f(D, b, g) = 0$, оставаясь в рамках вещественного анализа. Возьмем произвольное решение $\psi(t, x)$ сопряженного к $c_t = Dc_{xx}$ уравнения $\psi_t = -D\psi_{xx}$ без начальных и граничных условий. Применяя формулу интегрирования по частям, получим соотношение

$$\begin{aligned} 0 = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_0^\ell \psi \{c_t - Dc_{xx}\} dx dt &= \int_0^\ell (\psi c)|_{t=\tau_1}^{\tau_2} dx - \\ &- \int_{\tau_1}^{\tau_2} D(c_x \psi)|_{x=0}^\ell dt + \int_{\tau_1}^{\tau_2} D(\psi_x c)|_{x=0}^\ell dt. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Можно брать $\psi = 1$, $\psi = x/\ell$ или $\psi = \beta(t) \sin \nu x$ (\cos , \exp). С точностью до нормирующего множителя $\beta(t) = \exp\{\pm D\nu^2 t\}$ соответственно («—» для экспоненты). Для предварительного подсчета по информации $J(t)$ интегралов в соотношении (6.17) целесообразно полагать $\nu = \text{const}/\sqrt{D}$.

Рассмотрим варианты, позволяющие использовать линейные выражения для концентрации, когда на полупериодах стационарных колебаний десорбционный поток выходит на горизонтальные асимптоты:

$$[\tau_1, \tau_2] = [t_1, t_1 + \pi\omega^{-1}], \quad [\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi\omega^{-1}, t_2].$$

На первом отрезке времени выходной поток монотонно возрастает от уровня \bar{J} , выходя к моменту $t_1 + \pi/\omega$ на асимптоту $J = \bar{J}_h > \bar{J}$. На втором отрезке, когда диссоциатор выключен, — монотонно убывает с \bar{J}_h до \bar{J} .

I. Для первого отрезка и $\psi = 1$ в соотношение (6.17) явно войдет поток $-Dc_x(t, 0)$. Когда включен диссоциатор, граничное условие на входной

поверхности нуждается в уточнении. Поэтому возьмем $\psi = x/\ell$:

$$z[\bar{J}_h - \bar{J}] + 3zX[\bar{I}_h - \bar{I}] + r[\bar{I}_h - \bar{I}] = A, \quad z \equiv \frac{\ell^2}{6D}, \quad r \equiv \frac{1}{\sqrt{b}}, \quad (6.18)$$

$$A \equiv \bar{J}_h \frac{\pi}{\omega} - S + X\bar{I}_h \frac{\pi}{\omega} - XS_{1/2}, \quad S \equiv \int_{\tau_1}^{\tau_2} J d\tau, \quad S_{1/2} \equiv \int_{\tau_1}^{\tau_2} I d\tau.$$

Комплекс $X = Dgr/\ell = \ell gr/6z$ считаем известным по результатам анализа стационаров. Для вывода уравнения (6.18) следует в соотношение (6.17) подставить линейные стационарные распределения концентрации $c(\tau_i, x)$ по формуле (6.10) (для \bar{J} , \bar{J}_h); выражения $c_\ell(t) = gq_\ell(t)$, $q_\ell(t) = rI(t)$ в силу $J = bq_\ell^2$, $I = \sqrt{J}$; $c_0(t) = \varkappa_0 + \varkappa_1 = D^{-1}\bar{J}_h\ell + gr\bar{I}_h$. Выходной диффузионный поток $-Dc_x(t, \ell)$ заменяется суммой $\dot{q}_\ell(t) + J(t)$.

II. Для варианта $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$ и $\psi = x/\ell$ следует в уравнении (6.18) поменять местами пары чисел \bar{J}_h , \bar{I}_h и \bar{J} , \bar{I} . При этом соответственно изменятся значения интегралов S и $S_{1/2}$. Вместо выражения $c_0(t) = \varkappa_0 - \varkappa_1 = D^{-1}\bar{J}\ell + gr\bar{I}$ можно использовать представление (6.11). Сумма нового уравнения и (6.18) не зависит от z , r . Поэтому дополнительной информации о значениях z , r нет. Если взять $\psi = x/\ell$ для всего периода $[\tau_1, \tau_2] = [t_1, t_2]$, то получим то же самое уравнение $XI_{\langle 0 \rangle} = -J_{\langle 0 \rangle} + D\varkappa_0/\ell$, что и при анализе методом рядов Фурье.

III. Выбор $\psi = 1$ для полупериода $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$ дает

$$3z[\bar{J} - \bar{J}_h] + 6zX[\bar{I} - \bar{I}_h] + 2r[\bar{I} - \bar{I}_h] + r\frac{\bar{J} - \bar{J}_h}{X} = \bar{J}\frac{\pi}{\omega} - S. \quad (6.19)$$

В интегральное соотношение (6.17) следует подставить линейные концентрации $c(\tau_i, x)$ в силу (6.10) (для уровней проникающего потока \bar{J}_h , \bar{J} соответственно); функции времени $Dc_x(t, 0)$, $-Dc_x(t, \ell)$ заменить на $\dot{q}_0(t) - \mu s\bar{p}_0 + bq_0^2(t)$ и $\dot{q}_\ell(t) + J(t)$; использовать выражения $q_\ell = rI$,

$$q_0(\tau_2) - q_0(\tau_1) = -2\varkappa_1 g^{-1}, \quad 2\varkappa_1 = D^{-1}[\bar{J}_h - \bar{J}]\ell + gr[\bar{I}_h - \bar{I}].$$

Из-за скачков (6.9) входной концентрации имеется некоторая особенность. Интеграл на относительно большом отрезке времени от $bq_0^2(t)$ вычисляется в принятом приближении как интеграл от $b[\bar{c}_0/g]^2$ с учетом представления (6.11): $q_0(t) = (\varkappa_0 - \varkappa_1)/g = \bar{c}_0/g$, $bq_0^2 = \mu s\bar{p}_0 - \bar{J}$. Скачок поверхностной концентрации ограничен величиной $2\varkappa_1/g$, а время перехода пренебрежимо мало. Но при подсчете интеграла от \dot{q}_0 нельзя полагать $\dot{q}_0 = 0$. С уменьшением времени переходного процесса \dot{q}_0 растет. Интеграл от \dot{q}_0 остается равным $q_0(\tau_2) - q_0(\tau_1) = -2\varkappa_1/g$ и в пределе, когда переход считаем мгновенным. Подобные рассуждения формализуются на языке δ -функций.

Уравнения (6.18), (6.19) линейны по искомым переменным z , r , из них нетрудно определить коэффициенты D , b , а параметр g — из $X = Dgr/\ell$ или $\gamma = gr\sqrt{\mu s}$. Анализ равновесного и стационарного режимов дает D , s , gr , только стационарного — значения s , X . Для разделения величин b , g (D , b , g) достаточно одного (двух) полученных уравнений $f(D, b, g) = 0$. Информация $J(t)$ входит в уравнения только под знаком интеграла.

Замечания. 1. Пусть предварительно не определяется коэффициент равновесной растворимости γ . Тогда из стационара (6.12) находим значение s и комплекс X . Когда выполнено $\mu s \bar{p} \gg \bar{J}$ первое слагаемое в (6.12) можно заменить на выражение $gr\sqrt{\mu s \bar{p}_0}$. Из уравнений (6.18), (6.19) находим величины z , r (D , b), из X определяем параметр g .

Можно ограничиться только уравнениями (6.16), линейными по параметру $r = 1/\sqrt{b}$ (для каждого n их два, если выписать вещественную и мнимую части). Исключая r , получаем уравнение вида $\tilde{f}(D) = 0$ ($\lambda = (1+i)[n\omega/(2D)]^{1/2}$). Численное решение скалярного уравнения с одним неизвестным D является несложной задачей. Кроме параметров модели можно определить и неизвестные уровни концентраций \varkappa_0 , \varkappa_1 .

2. Смысл выбора различных ψ («пробных функций») в следующем. При $\psi = 1$ из соотношения (6.17) исключаются концентрации $c_0(t)$, $c_\ell(t)$. При $\psi = x/\ell$ ($\beta(t) \sin \nu x$) исключается $Dc_x(t, 0)$, в интегралах придается разный вес концентрации водорода по толщине мембраны.

3. В уравнения входят разности $\bar{J}_h - \bar{J}$, $\bar{I}_h - \bar{I}$ и величины

$$\bar{J}_h \frac{\pi}{\omega} - S = \bar{J} \frac{\pi}{\omega} - S + [\bar{J}_h - \bar{J}] \frac{\pi}{\omega} = [\bar{J}_h - \bar{J}] \frac{\pi}{\omega} - \int_{\tau_1}^{\tau_2} [J - \bar{J}] d\tau.$$

Аналогично преобразуется $\bar{I}_h \pi/\omega - S_{1/2}$. Достаточно информации только об уровне «рассогласования» $J(t)$, $I(t)$ с фоновыми значениями \bar{J} , \bar{I} . Если информация о потоке относительная (J/J_{\max}), делаем подстановку $J = \theta p_\ell$.

4. Заметим, что для первого полупериода $\bar{J}_h \pi/\omega - S = \bar{J}_h \Delta t_0$, где Δt_0 — время запаздывания (промежуток времени от момента t_1 до пересечения с осью t асимптоты функции $S(t)$, равной интегралу от $J(\tau)$, $\tau \in [t_1, t]$). Интеграл от плотности потока J — это количество атомов H , соединившихся в молекулы и десорбировавшихся с единичной площадки выходной поверхности на указанном отрезке времени. Аналогично интерпретируется разность $\bar{I}_h \pi/\omega - S_{1/2}$. В уравнении (6.19) величина $S - \bar{J} \pi/\omega$ равна промежутку времени от точки пересечения с осью t асимптоты (на этот раз интеграла от $J(\tau)$ по $\tau \in [t_1 + \pi/\omega, t]$) до момента времени $t_1 + \pi/\omega$ (плотность десорбции $J(t)$ убывает от значения \bar{J}_h до уровня \bar{J} , $\ddot{G} = \dot{J} < 0$).

Интерпретация соотношений, полученных методом сопряженных уравнений, в терминах асимптот представляется предпочтительной, поскольку:

1) времена запаздывания достаточно надежно определяются по экспериментальным данным; 2) выход на стационарный режим имеет асимптотический характер, равенства в соотношениях (6.18) (6.19) условны; 3) асимптоты на полупериодах «нивелируют» погрешности моделирования скачками быстрых переходных процессов на входе в моменты переключения.

5. Ввиду большого разброса порядков величин уравнения следует нормировать. Фиксируем характерные значения коэффициентов \bar{D} , \bar{b} , \bar{g} , \bar{s} : $D = \bar{D}z_1$, $b = \bar{b}z_2$, $g = \bar{g}z_3$, $s = \bar{s}z_4$. Разделим стационар (6.12) на $gr\bar{I}$:

$$\sqrt{\zeta_4 z_4 - 1} - \zeta Z = 1, \quad \zeta_4 \equiv \frac{\mu \bar{s} \bar{p}_0}{\bar{J}}, \quad \zeta \equiv \frac{\ell \bar{I} \bar{b}^{1/2}}{\bar{g} \bar{D}}, \quad Z \equiv \frac{\sqrt{z_2}}{z_1 z_3}.$$

В случае $\mu \bar{s} \bar{p}_0 \gg \bar{J}$ (в частности, когда толщина пластины ℓ достаточно велика) первое слагаемое заменяем на $\sqrt{\zeta_4 z_4}$. Выразим коэффициент равновесной растворимости в новых переменных:

$$\gamma = \frac{g\sqrt{\mu s}}{\sqrt{b}} = \frac{z_3 \sqrt{z_4}}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{\bar{g} \sqrt{\mu \bar{s}}}{\sqrt{\bar{b}}} = \frac{\bar{\gamma} \sqrt{z_4}}{z_1 Z}.$$

По двум стационарам находим величины z_4 , Z , а из γ — значение z_1 .

Уравнения (6.14)–(6.16) нормируем величиной \bar{J} , например (6.16):

$$\frac{I_{\langle n \rangle}}{\bar{I}} \left[\frac{\zeta_2}{\sqrt{z_2}} + \frac{\lambda \ell \operatorname{cth} \lambda \ell}{\zeta Z} \right] + \frac{J_{\langle n \rangle}}{\bar{J}} + \frac{i \lambda \ell}{n \pi \operatorname{sh} \lambda \ell} \left[\frac{\bar{J}_h}{\bar{J}} - 1 + \frac{\bar{I}_h - \bar{I}}{\bar{I} \zeta Z} \right] = 0,$$

$$\zeta_2 = \frac{i n \omega}{\bar{I} \sqrt{\bar{b}}}, \quad \lambda = \lambda(n, z_1) = \frac{(1+i)\sqrt{n \omega}}{\sqrt{2 z_1 \bar{D}}}, \quad X = \frac{g D}{\ell \sqrt{b}} = \frac{\bar{I}}{\zeta Z}.$$

При известных значениях z_1 , Z по явной формуле определяется переменная z_2 и затем $z_3 = \sqrt{z_2}/z_1 Z$. Аналогично в переменных z_i переписываются уравнения (6.18), (6.19). Делим на величину $\bar{J} \tilde{t}$, где \tilde{t} — характерное время, для определенности примем $\tilde{t} = \pi/\omega$:

$$\frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6 \bar{D} \tilde{t}} \left[\frac{\bar{J}_h - \bar{J}}{\bar{J}} + 3 \frac{\bar{I}_h - \bar{I}}{\bar{I} \zeta Z} \right] + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{\bar{I}_h - \bar{I}}{\bar{J} \tilde{t} \sqrt{\bar{b}}} = \frac{A}{\bar{J} \tilde{t}}, \quad \frac{\pi}{\omega \tilde{t}} - \frac{S}{\bar{J} \tilde{t}} =$$

$$= \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{6 \bar{D} \tilde{t}} \left[3 \frac{\bar{J} - \bar{J}_h}{\bar{J}} + 6 \frac{\bar{I} - \bar{I}_h}{\bar{I} \zeta Z} \right] + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{1}{\bar{I} \tilde{t} \sqrt{\bar{b}}} \left[2 \frac{\bar{I} - \bar{I}_h}{\bar{I}} + \zeta Z \frac{\bar{J} - \bar{J}_h}{\bar{J}} \right].$$

6. Если при выключенном диссоциаторе слишком грубо полагать, что входная концентрация $q_0(t)$ падает скачком, то следует внести поправку. Динамическое граничное условие позволяет исключить в сопряженном тождестве функцию $Dc_x(t, 0)$ и производную $\dot{q}_0(t)$. Остается лишь аппроксимировать $q_0(t)$. Возьмем решение $\tilde{q}(t)$ уравнения $\dot{q}(t) = b \tilde{q}_0^2 - b q^2(t)$,

$q(0) = \bar{q}_{0h}$. Следующее приближение: $\dot{q}(t) = b\tilde{q}^2(t) - bq^2(t)$. Другой вариант: приблизим $-Dc_x(t, 0)$ функцией $\varkappa(t)$, достаточно быстро убывающей от значения \bar{J}_h до \bar{J} . Тогда приближение $\tilde{q}(t)$ является решением уравнения Риккати $\dot{q} = \mu s \bar{p}_0 - bq^2 - \varkappa$. Уточненные таким образом уравнения $f(D, g, b, s) = 0$ более громоздки. Наконец, можно использовать функцию Грина (аналогично методу ТДС) или добавить несколько итераций по $c_0(t)$, решая прямую задачу при текущих оценках параметров.

6.3. Модель с обратимым захватом

Учтем захват диффундирующего атомарного водорода дефектами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_2 w, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = a_1 c - a_2 w, \\ c(0, x) &= N_1(x), \quad w(0, x) = N_2(x), \quad x \in [0, \ell], \\ c_0(t) &= c(t, 0) = g(T) q_0(t), \quad c_\ell(t) = c(t, \ell) = g(T) q_\ell(t), \\ \frac{dq_0}{dt} &= \mu s(T) p_0(t) - b(T) q_0^2(t) + D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0, \quad t \in [0, t^+], \\ \frac{dq_\ell}{dt} &= -b(T) q_\ell^2(t) - D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell}, \quad J(t) = b(T) q_\ell^2(t), \\ c_0(0) &= g(T_0) q_0(0) = N_1(0), \quad c_\ell(0) = g(T_0) q_\ell(0) = N_1(\ell). \end{aligned}$$

Здесь $w(t, x)$ — концентрация H в ловушках, $a_i(T) > 0$. В условиях периодического включения диссоциатора с входной стороны пластины заменяем динамическое граничное условие на модель ступенчатой концентрации.

Равновесие и стационар. Равновесные концентрации \bar{c} , \bar{w} при заданных \bar{T} , \bar{p} определяются приравниванием к нулю производных: $a_1 \bar{c} = a_2 \bar{w}$, $\bar{c} = g \sqrt{\mu s \bar{p} / b}$. В эксперименте насыщения-дегазации по общему количеству поглощенного водорода и геометрическим характеристикам образца рассчитывается общая концентрация $\bar{c} + \bar{w} = \bar{c} + \bar{c} a_1 / a_2 = \gamma \sqrt{\bar{p}}$, где $\gamma = (1 + a_1 / a_2) g \sqrt{\mu s / b}$. Отсюда определяется равновесная растворимость γ . Здесь $\gamma = \gamma(\bar{T})$, \bar{T} — температура насыщения и эксперимента МКИ.

При постоянном давлении напуска $p_0(t) = \bar{p}_0$ ($t > 0$) в стационарном режиме проницаемости получаем линейное распределение концентрации диффундирующего водорода. Вследствие динамического равновесия ($z_t = 0 \Rightarrow w = c a_1 / a_2$, $t \geq t_*$) ловушки активно себя не проявляют и коэффициенты обратимого захвата a_i не входят в уравнение стационара. Получаем те же выражения (6.10)—(6.12) (как и в случае $a_i = 0$).

По двум стационарам для различных \bar{p}_{0i} однозначно определяются s и комплекс $X = Dg/\ell\sqrt{b}$. По значениям γ , s , X находим величины

$$Y = \frac{Da_2}{a_1 + a_2} = \ell X \frac{\sqrt{\mu s}}{\gamma}, \quad Z = gr \frac{a_1 + a_2}{a_2} = \frac{\ell X}{Y} \quad (r \equiv \sqrt{b^{-1}}).$$

Замечание 4. В силу представления (6.11) $\bar{c}_0 < \bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}_0}$ за счет \bar{J} и множителя $(1 + a_1/a_2)$. Но когда $\mu s \bar{p}_0 \gg \bar{J}$, т. е. падающий на входную поверхность поток значительно превосходит пропускную способность мембраны, в стационаре (6.12) первое слагаемое можно заменить на $\gamma\sqrt{\bar{p}_0}/(1 + a_1/a_2)$. Из двух таких уравнений определяются значения X и Y . Из $\gamma = \sqrt{\mu s} \ell X/Y$ находим коэффициент s , а по X , Y или γ — комплекс $(1 + a_1/a_2)gr$.

Ряды Фурье. Вследствие ступенчатого граничного условия (6.9) через некоторое время t^* на выходе устанавливаются стационарные колебания потока десорбции (его плотности) $J(t)$, не зависящие от начальных данных $c(0, x) = N_1(x)$, $w(0, x) = N_2(x)$. Проинтегрируем линейное по w дифференциальное уравнение и подставим $w(t, x)$ в уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_1 a_2 \int_0^t \exp\{(\tau - t)a_2\} c(\tau, x) d\tau + \chi(t, x). \quad (6.20)$$

С ростом времени t экспоненциально убывает влияние начальных данных $w(0, x)$, $c(0, x)$, поскольку выполнено $\chi(t, x) = a_2 \exp\{-a_2 t\} N_2(x)$, а под интегралом при $\tau = 0$ имеем $\exp\{-a_2 t\} N_1(x)$. Поэтому при анализе установившихся колебаний соответствующие слагаемые будем опускать.

Полагая функцию $J(t)$ известной информацией по результатам измерений, для $t \geq t^* \gg 1$ ($t \neq j\pi/\omega$) ищем концентрацию $c(t, x)$ в форме

$$c(t, x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n(x) \exp\{in\omega t\}.$$

Следуя контексту, легко отличить $c_0(t)$, $c_\ell(t)$ от $c_0(x)$, $c_n(x)$. Нелинейность модели не позволяет воспользоваться принципом суперпозиции колебаний. Вещественность $c(t, x)$ влечет комплексную сопряженность c_n и c_{-n} .

После подстановки ряда в уравнение (6.20) и динамическое граничное условие $\dot{c}_\ell(t) = -gJ(t) - gDc_x(t, \ell)$ для колебаний при $t \geq t^*$ получаем

$$c_n''(x) + G_n c_n(x) = 0, \quad in\omega c_n(\ell) = -gJ_{\langle n \rangle} - gDc_n'(\ell). \quad (6.21)$$

Здесь $G_n = -D^{-1}[in\omega + a_1 - a_1 a_2/(in\omega + a_2)]$, экспоненциально убывающими слагаемыми (с множителем $\exp\{-a_2 t\}$) для $t \geq t^* \gg 1$ пренебрегаем, $J_{\langle n \rangle}$ — коэффициенты Фурье на периоде колебаний $[t_1, t_2]$. Уравнения (6.14), (6.16) сохраняются, изменилось лишь $\lambda = \lambda(n, D, a_1, a_2) = \sqrt{-G_n}$ ($\text{Re } \lambda > 0$).

При каждом $n \geq 1$ уравнение (6.16) можно преобразовать в два: $\text{Re} = 0$, $\text{Im} = 0$. Параметр $r = 1/\sqrt{b}$ входит линейно. Исключая его, получаем уравнение вида $f(\lambda) = 0$. Вычисляем значение λ и затем параметр r из уравнения (6.16). В силу четности $f(-\lambda) = f(\lambda)$ решением будет и $-\lambda$, но этот выбор знака не повлияет на значение r . По λ (или $-\lambda$) находим $\lambda^2 = D^{-1}[in\omega + a_1 - a_1a_2/(a_2 + in\omega)]$. Домножим на $Y = D/(1 + a_1/a_2)$:

$$\lambda^2 Y = \xi + i\eta, \quad \eta = a_2(a_2^2 + n^2\omega^2 + a_1a_2)n\omega\delta^{-1}, \quad \xi = a_1a_2n^2\omega^2\delta^{-1},$$

$\delta \equiv (a_1 + a_2)(a_2^2 + n^2\omega^2)$. Далее, по известным числам ξ и η из соотношения $a_2\eta/(n\omega) + \xi = a_2$ находим a_2 , из ξ , η — параметр a_1 . Подставляя a_i в Y , вычисляем коэффициент D . Остается из выражения $X = Dg/(\ell\sqrt{b})$ определить g при известных X , D , b . Целесообразно использовать несколько n .

Сопряженные уравнения. Напомним сначала уравнение стационарных колебаний, которое получается при формально неограниченном росте времени t в интегро-дифференциальном уравнении (6.20). Выход на стационарные колебания имеет асимптотический характер. Фиксируем период $[t^0, t^0 + \sigma]$, $\sigma = 2\pi/\omega$, где $t^0 \gg 1$. Для определенности на первом полупериоде диссоциатор включен. Перенесем начало отсчета времени в t^0 . Тогда справедливо следующее «предельное» описание динамики концентрации:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + \int_0^\sigma H(t, \tau) c(\tau, x) d\tau, \quad t \in (0, \sigma), \quad (6.22)$$

$$H(t, \tau) = (a_1 a_2 + A) \exp\{(\tau - t)a_2\}, \quad 0 \leq \tau \leq t,$$

$$H(t, \tau) = A \exp\{(\tau - t)a_2\}, \quad \sigma \geq \tau > t, \quad A \equiv a_1 a_2 [\exp\{a_2 \sigma\} - 1]^{-1}.$$

Если подставить в (6.22) представление установившихся колебаний концентрации $c(t, x)$ рядом Фурье, то для $c_n(x)$ получаем то же уравнение (6.21).

Пусть интервал $(0, \sigma/2)$ соответствует включению, а интервал $(\sigma/2, \sigma)$ — выключению диссоциатора. Период подобран так, чтобы осуществлялся выход на горизонтальные асимптоты: $\{\bar{J} \rightarrow \bar{J}_h, \bar{J}_h \rightarrow \bar{J}\}$. Соответствующие линейные распределения концентрации рассчитываются явно.

Проведем преобразование интегрированием по частям:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^\sigma \int_0^\ell \psi(t, x) \{c_t - Dc_{xx} + a_1 c - \int_0^\sigma H(t, \tau) c(\tau, x) d\tau\} dx dt = \\ &= \int_0^\ell (\psi c)|_{t=0}^\sigma dx - \int_0^\sigma D(c_x \psi)|_{x=0}^\ell dt + \int_0^\sigma D(\psi_x c)|_{x=0}^\ell dt. \end{aligned} \quad (6.23)$$

В окончательном результате не приводится двойной интеграл, который сделаем нулевым, подчинив функцию ψ сопряженному к (6.22) уравнению

(линейному однородному без краевых условий):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi - \int_0^\sigma H(\tau, t) \psi(\tau, x) d\tau. \quad (6.24)$$

Под интегралом $H(\tau, t)$ в отличие от $H(t, \tau)$ в уравнении (6.22). Простейшие решения: $\psi = 1$, $\psi = x$. Интеграл от $H(\tau, t)$ по $\tau \in [0, \sigma]$ равен a_1 . Более сложные варианты: $\psi = \beta(t) \cos \nu x$ ($\sin \nu x$), $\beta(t) \exp \nu x$, ν — параметр. Для случая $\beta(t) \cos \nu x$, например, получаем уравнение

$$\dot{\beta} = D\nu^2 \beta + a_1 \beta - \int_0^\sigma H(\tau, t) \beta(\tau) d\tau.$$

Разделим на $\exp\{a_2 t\}$ и введем переменную $\xi(t) = \exp\{-a_2 t\} \beta(t)$:

$$\dot{\xi} + a_2 \xi = (D\nu^2 + a_1) \xi - A \int_0^t \xi(\tau) d\tau - (a_1 a_2 + A) \int_t^\sigma \xi(\tau) d\tau. \quad (6.25)$$

Дифференцируя по t , получаем линейное уравнение второго порядка

$$\ddot{\xi}(t) + (a_2 - a_1 - D\nu^2) \dot{\xi}(t) - a_1 a_2 \xi(t) = 0,$$

которое легко интегрируется. После подстановки ξ обратно в (6.25) одна произвольная постоянная исключается. Для функции $\psi = \beta(t) \exp \nu x$ следует лишь сменить знак перед D . Линейная комбинация решений — снова решение. Параметр ν произволен и может определяться как функция оцениваемых величин $\nu = \nu(D, a_i)$. Например, для $\psi = \beta(t) \cos \nu x$ лучше взять $\nu^2 = D^{-1}(a_2 - a_1)$, если $a_2 > a_1$. В противном случае ($a_2 < a_1$) — $\psi = \beta(t) \exp \nu x$, $\nu^2 = D^{-1}(a_1 - a_2)$. Тогда $\ddot{\xi} = a_1 a_2 \xi$.

6.4. Двухслойная водородопроницаемость

Основная причина интереса к водородопроницаемости двухслойных систем — защитные покрытия. Примем для первого слоя модель:

$$\begin{aligned} c_t(t, x) &= D(T) c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = N_1(x), \quad x \in [0, L], \\ c_0(t) &= c(t, 0) = g(T) q(t), \quad g(T) q(0) = c_0(0) = N_1(0), \\ \dot{q}(t) &= \mu s(T) p_0(t) - b(T) q^2(t) + D(T) c_x(t, 0), \quad t \in [0, t^+]. \end{aligned}$$

Аналогичные уравнения выписываются для второго слоя пластины (будем использовать два начала отсчета по оси x):

$$\begin{aligned} u_t(t, x) &= D_*(T) u_{xx}, \quad u(0, x) = N_2(x), \quad x \in [0, \ell], \\ u_\ell(t) &= u(t, \ell) = g_*(T) v(t), \quad g_*(T) v(0) = u_\ell(0) = N_2(\ell), \\ \dot{v}(t) &= \mu s_*(T) p_\ell(t) - J - D_*(T) u_{xx}(t, \ell), \quad J = b_*(T) v^2(t). \end{aligned}$$

В режиме вакуумирования десорбцией пренебрегаем: $\mu s_* p_\ell \approx 0$. По давлению на выходе $p_\ell(t)$ определяется плотность десорбции $J(t) = b_* v^2(t)$. Условия сопряжения на стыке слоев: $c_L(t) = c(t, L)$, $u_0(t) = u(t, 0)$,

$$Dc_x(t, L) = D_* u_x(t, 0), \quad kc_L(t) - k_* u_0(t) = -Dc_x(t, L). \quad (6.26)$$

Далее аргумент T опускаем, поскольку МКИ-эксперимент проводится при $T(t) = \bar{T} = \text{const}$. Предполагаем материал первого слоя (подложки) изученным на водородопроницаемость: коэффициенты D , b , g , s известны.

Периодическое включение диссоциатора с входной стороны пластины приводит к изменению граничного условия в первом слое:

$$c_0(t) = c(t, 0) = \varkappa_0 + (-1)^j \varkappa_1, \quad j\pi < \omega t < (j+1)\pi, \quad t > 0. \quad (6.27)$$

Период подбирается так, чтобы при выключении диссоциатора выходной десорбционный поток успевал падать до стационарного уровня \bar{J} , соответствующего давлению напуска $p_0(t) = \bar{p}_0$, а при включенном — монотонно возрастаая, выходить на горизонтальную асимптоту ($J \approx \bar{J}_h > \bar{J}$).

Равновесие и стационар. Когда давление \bar{p} и температура \bar{T} постоянны, в слоях установятся равновесные концентрации \bar{c} , \bar{u} . Приравнявая производные нулю, получаем выражения $\bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}}$, $\gamma = g\sqrt{\mu s/b}$. Из условий сопряжения следует $k\bar{c} = k_*\bar{u}$, откуда $\chi \equiv k/k_* = \bar{u}/\bar{c}$ и

$$\bar{u} = \gamma_*\sqrt{\bar{p}}, \quad \gamma_* = g_*\frac{\sqrt{\mu s_*}}{\sqrt{b_*}}, \quad \chi = \frac{k}{k_*} = \frac{\gamma_*}{\gamma} = \frac{g_*\sqrt{s_*b}}{g\sqrt{sb_*}}. \quad (6.28)$$

Коэффициенты равновесной растворимости γ , γ_* в диапазоне условий, когда \bar{c} , $\bar{u} \sim \sqrt{\bar{p}}$, относительно несложно определяются экспериментально. Поэтому для рассматриваемой более сложной задачи будем считать их заданными. Итак, отношение $\chi = k/k_*$ известно и связано с поверхностными параметрами $\{b, b_*, g, g_*, s, s_*\}$ соотношением (6.28). Достаточно при фиксированной температуре $T = \bar{T}$ определять значения $\{D_*, b_*, g_*, k_*\}$.

В стационарном режиме $p_0(t) = \bar{p}_0$ ($t > 0$), $J(t) = \bar{J}$, $t \geq t_*$,

$$c_0(t) = \bar{c}_0 = \text{const}, \quad \bar{c}_0 = g\sqrt{b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})}, \quad t \geq t_*. \quad (6.29)$$

Соотношения для стационарных концентраций следующие:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_L - \bar{c}_0}{L} &= \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\bar{J}}{D} \Rightarrow \bar{c}_L = \bar{c}_0 - \frac{L\bar{J}}{D}, \quad \bar{J} = b_* \bar{v}^2 = \frac{b_* \bar{u}_\ell^2}{g_*^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \bar{u}_\ell &= \frac{g_* \bar{I}}{\sqrt{b_*}}, \quad \frac{\bar{u}_\ell - \bar{u}_0}{\ell} = \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\bar{J}}{D_*} \Rightarrow \bar{u}_0 = \bar{u}_\ell + \frac{\ell \bar{J}}{D_*}, \quad I = \sqrt{\bar{J}}. \end{aligned}$$

Введем переменные $x_1 = \ell^2/D_*$, $x_2 = 1/\sqrt{b_*}$, $x_3 = g_*\ell$, $x_4 = \ell/k_*$. При $t \geq t_*$ баланс потоков на стыке примет вид $k\bar{c}_L - k_*\bar{u}_0 = \bar{J}$. После подстановки найденных \bar{c}_L , \bar{u}_0 и умножения уравнения на ℓ , получим

$$(x_1 + x_4)\bar{J} + x_2x_3\bar{I} = \ell\chi(\bar{c}_0 - LD^{-1}\bar{J}). \quad (6.30)$$

Это уравнение позволяет по двум \bar{p}_{01} , \bar{p}_{02} и соответствующим стационарным значениям \bar{J}_1 , \bar{J}_2 найти величины $\Sigma = x_1 + x_4$, $\Pi = x_2x_3$. Далее, из соотношений (6.28) определяем коэффициент $s_* = s(\chi g \ell / \Pi)^2 / b$.

Анализ стационара, когда слои меняются местами, дает

$$\chi \ell \bar{I}_* [L \bar{I}_* D^{-1} + g \sqrt{b^{-1}}] = \Pi \sqrt{\mu s_* \bar{p}_0 - \bar{J}_* - \Sigma \bar{J}_*}. \quad (6.31)$$

Но дополнительной информации о параметрах модели нет.

Ряды Фурье. В силу периодического воздействия (6.27) через некоторое время t^* на выходе устанавливаются стационарные колебания десорбции $J(t)$, не зависящие от начальных распределений в слоях $N_1(x)$, $N_2(x)$. Для $t \geq t_*$ ($t \neq j\pi/\omega$) будем искать концентрации $c(t, x)$, $u(t, x)$ в форме

$$c(t, x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n(x) \exp\{in\omega t\}, \quad u(t, x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} u_n(x) \exp\{in\omega t\}.$$

Вещественность функций $c(t, x)$, $u(t, x)$ влечет комплексную сопряженность c_n и c_{-n} , u_n и u_{-n} . Ограничиваемся небольшими неотрицательными целыми n . После подстановки в уравнения диффузии получаем

$$\begin{aligned} in\omega c_n(x) &= Dc_n''(x), \quad x \in (0, L), \quad in\omega u_n(x) = D_*u_n''(x), \quad x \in (0, \ell), \\ c_n(x) &= A_n \exp\{\lambda x\} + B_n \exp\{-\lambda x\}, \quad \lambda = (1+i) \frac{\sqrt{n\omega}}{\sqrt{2D}}, \\ u_n(x) &= A_{*n} \exp\{\lambda_* x\} + B_{*n} \exp\{-\lambda_* x\}, \quad \lambda_* = (1+i) \frac{\sqrt{n\omega}}{\sqrt{2D_*}}. \end{aligned}$$

Из граничного условия (6.27) имеем начальные данные $c_0(0) = \varkappa_0$,

$$c_n(0) = -2i\varkappa_1[n\pi]^{-1}, \quad n = 2m-1, \quad c_n(0) = 0, \quad n = 2m, \quad m \in \mathbb{N},$$

откуда для нечетных натуральных n (для четных формально $\varkappa_1 = 0$)

$$c_n(x) = 2A_n \operatorname{sh} \lambda x - 2i\varkappa_1[n\pi]^{-1} \exp\{-\lambda x\}.$$

Далее, из граничного условия на выходной стороне ($x = \ell$) находим

$$\dot{u}_\ell = -g_*J - g_*D_*u_x(t, \ell), \quad in\omega u_n(\ell) = -g_*J_{\langle n \rangle} - g_*D_*u'_n(\ell), \quad (6.32)$$

где $J_{\langle n \rangle}$ обозначают коэффициенты Фурье:

$$J_{\langle n \rangle} = \frac{\omega}{2\pi} \langle J(t), \exp\{in\omega t\} \rangle_{L_2} = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t_1}^{t_2} J(\tau) \exp\{-in\omega\tau\} d\tau,$$

$$L_2 = L_2([t_1, t_2], \mathbb{C}), \quad t_1 = n_* \frac{2\pi}{\omega}, \quad t_2 = (n_* + 1) \frac{2\pi}{\omega}, \quad t_1 \geq t^*.$$

Отрезок $[t_1, t_2]$ является периодом установившихся колебаний концентрации водорода, t_1 — время $(n_* + 1)$ -го включения диссоциатора.

Условия сопряжения на стыке слоев приводят к равенствам

$$Dc'_n(L) = D_*u'_n(0), \quad kc_n(L) - k_*u_n(0) = -Dc'_n(L).$$

Подставляя в эти соотношения и (6.32) выражения для функций $c_n(x)$, $u_n(x)$, получаем систему линейных уравнений относительно A_n , A_{*n} , B_{*n} :

$$\begin{aligned} 2\lambda D[A_n \operatorname{ch} \lambda L + i\kappa_1[n\pi]^{-1} \exp\{-\lambda L\}] &= \lambda_* D_*(A_{*n} - B_{*n}), \\ 2k[A_n \operatorname{sh} \lambda L - i\kappa_1[n\pi]^{-1} \exp\{-\lambda L\}] - k_*(A_{*n} + B_{*n}) &= \\ = -\lambda_* D_*(A_{*n} - B_{*n}), \quad in\omega[A_{*n} \exp\{\lambda_* \ell\} + B_{*n} \exp\{-\lambda_* \ell\}] &= \\ = -g_* J_{\langle n \rangle} - g_* \lambda_* D_*[A_{*n} \exp\{\lambda_* \ell\} - B_{*n} \exp\{-\lambda_* \ell\}]. \end{aligned}$$

После определения выражений A_{*n} , B_{*n} получаем

$$u_n(\ell) = A_{*n} \exp\{\lambda_* \ell\} + B_{*n} \exp\{-\lambda_* \ell\} \equiv \hat{f}(n, D_*, g_*, k, k_*, \kappa_1).$$

Явное выражение для функции \hat{f} не приводим из-за громоздкости.

С другой стороны, в силу уравнения измерений $J(t) = b_* v^2(t)$:

$$u(t, \ell) = u_\ell(t) = g_* I(t) b_*^{-1/2}, \quad I(t) \equiv \sqrt{J(t)} \Rightarrow \ell u_n(\ell) = \Pi I_{\langle n \rangle}.$$

Приравнявая два выражения для $u_n(\ell)$, получаем уравнения вида

$$f_n(D_*, g_*, \kappa_1) = \ell \hat{f} - \Pi I_{\langle n \rangle} = 0. \quad (6.33)$$

Переменные k , k_* исключаются с помощью известных значений величин $\chi = k/k_*$ и $\Sigma = x_1 + x_4 = \ell^2/D_* + \ell/k_*$. Каждое такое уравнение можно преобразовать в два: $\operatorname{Re} f_n = 0$, $\operatorname{Im} f_n = 0$. Фиксируя несколько n , находим параметры модели D_* , g_* (заодно и величину κ_1). Затем по Σ определяем k_* , по χ — коэффициент k , по Π — величину b_* , а коэффициент s_* определен ранее из соотношения (6.28) по значениям $\Pi = \ell g_*/\sqrt{b_*}$ и χ .

При $n = 0$, действуя по указанной схеме, получаем уравнение

$$\ell \chi [\kappa_0 - J_{\langle 0 \rangle} L D^{-1}] - J_{\langle 0 \rangle} \Sigma = \Pi I_{\langle 0 \rangle}, \quad (6.34)$$

откуда определяется неизвестная априори концентрация κ_0 .

Замечание 5. Уравнения $f_n(D_*, g_*, \varkappa_1) = 0$ при $n = 2m$ проще: формально полагаем $\varkappa_1 = 0$. Но если мембрана очень тонкая, то в силу начальных данных $c_n(0) = 0$ при малых n четные гармоники будут слабо выражены на фоне нечетных ($c_n(0) = -2\varkappa_1/n\pi$) и малоинформативны. Их можно задействовать в качестве «стабилизаторов» при реализации МНК. С ростом n четные и нечетные гармоники различаются все меньше.

Период установившихся колебаний $2\pi/\omega$ при выводе уравнений $f_n = 0$ не уточнялся, лишь бы переходные процессы в моменты $t = j\pi/\omega$ можно было считать скачками. Если к концу периода снова $J \approx \bar{J}$, то величина $2\varkappa_1$ размаха колебаний $c_0(t)$ определяется через параметры модели заранее. Значение $\varkappa_0 - \varkappa_1 = \bar{c}_0$ находим из представления (6.29). Подставляя значение \varkappa_0 из соотношения (6.34), вычисляем \varkappa_1 . Если дополнительно поток $J(t)$ на полупериоде при включенном диссоциаторе с уровня \bar{J} выходит на горизонтальную асимптоту $J = \bar{J}_h > \bar{J}$, то \varkappa_1 можно вычислить и по-другому. Когда $J \approx \bar{J}$, \bar{J}_h распределения $c(t, x)$, $u(t, x)$ по слоям линейны. Выписав выражения $\bar{c}_0(\bar{J})$ и $\bar{c}_0(\bar{J}_h)$ ($2\varkappa_1 = \bar{c}_0(\bar{J}_h) - \bar{c}_0(\bar{J})$) из соотношений

$$\frac{\bar{c}_L - \bar{c}_0}{L} = -\frac{\bar{J}}{D}, \quad \frac{\bar{u}_L - \bar{u}_0}{\ell} = -\frac{\bar{J}}{D_*}, \quad k\bar{c}_L - k_*\bar{u}_0 = \bar{J}, \quad \ell\bar{u}_L = \frac{\ell\bar{I}g_*}{\sqrt{b_*}} = \Pi\bar{I},$$

после преобразований приходим к выражению

$$2\ell\varkappa_1\chi = [\bar{J}_h - \bar{J}]\Sigma + [\bar{I}_h - \bar{I}]\Pi + \chi\ell LD^{-1}[\bar{J}_h - \bar{J}]. \quad (6.35)$$

Определив заранее константу \varkappa_1 , ее можно сразу подставлять в уравнения $f_n(D_*, g_*, \varkappa_1) = 0$ для нечетных натуральных n .

Сопряженные уравнения. Проведем вспомогательные преобразования интегрированием по частям:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_0^L \varphi(t, x) [c_t - Dc_{xx}] dx dt + \sigma \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_0^\ell \psi(t, x) [u_t - D_*u_{xx}] dx dt = \\ &= \int_0^L \varphi c \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} dx - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \varphi Dc_x \Big|_0^L dt + \int_{\tau_1}^{\tau_2} c D\varphi_x \Big|_0^L dt + \sigma \int_0^\ell \psi u \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} dx - \\ &\quad - \sigma \int_{\tau_1}^{\tau_2} \psi D_*u_x \Big|_0^\ell dt + \sigma \int_{\tau_1}^{\tau_2} u D_*\psi_x \Big|_0^\ell dt. \end{aligned}$$

Здесь знак разности $|$ относится ко всему подынтегральному выражению. Не приводятся еще два двойных интеграла, которые сделаем нулевыми, подчинив функции φ, ψ сопряженным уравнениям

$$\varphi_t = -D\varphi_{xx}(t, x), \quad x \in (0, L), \quad \psi_t = -D_*\psi_{xx}(t, x), \quad x \in (0, \ell). \quad (6.36)$$

Дальнейшая стратегия состоит в том, чтобы выразить все слагаемые через параметры модели и получить уравнение вида $f(x_1, \dots, x_4) = 0$.

Информация о потоках на стыке слоев ($x = L$ для первого слоя и $x = 0$ для второго) отсутствует. Поэтому для исключения из интегрального соотношения соответствующих слагаемых к уравнениям (6.36) добавим условия сопряжения, аналогичные (6.26):

$$D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_L = D_* \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad k\varphi(t, L) - k_*\psi(t, 0) = -D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_L, \quad (6.37)$$

$\sigma = k_*/k = 1/\chi$. В итоге получаем

$$\begin{aligned} 0 = & \int_0^L \{\varphi(t, x)c(t, x)\} \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} dx + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \varphi(t, 0) D c_x(t, 0) dt - \\ & - \int_{\tau_1}^{\tau_2} D \varphi_x(t, 0) c(t, 0) dt + \frac{1}{\chi} \int_0^\ell \{\psi(t, x)u(t, x)\} \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} dx - \\ & - \frac{1}{\chi} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \psi(t, \ell) D_* u_x(t, \ell) dt + \frac{1}{\chi} \int_{\tau_1}^{\tau_2} D_* \psi_x(t, \ell) u(t, \ell) dt. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Фиксируем период колебаний $[t_1, t_2]$. К моменту t_1 выходной десорбционный поток водорода находится на стационарном уровне \bar{J} , входная концентрация равна $\kappa_0 - \kappa_1 = \bar{c}_0 = g\sqrt{(\mu s \bar{p} - \bar{J})/b}$ согласно формуле (6.29). На отрезке $[t_1, t_1 + \pi/\omega]$ включен диссоциатор и входная концентрация скачкообразно увеличивается до значения $\kappa_0 + \kappa_1$, которое априори неизвестно. К моменту $t_1 + \pi/\omega$ выходной поток выходит на горизонтальную асимптоту $J(t) \approx \bar{J}_h > \bar{J}$. После выключения диссоциатора за последующий полупериод $J(t)$ успевает вернуться к уровню \bar{J} . При таком периоде колебаний все слагаемые в соотношении (6.38) поддаются подсчету, если выбрать $[\tau_1, \tau_2] = [t_1, t_1 + \pi/\omega]$, $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$, $[\tau_1, \tau_2] = [t_1, t_2]$ и конкретные функции φ , ψ , удовлетворяющие ограничениям (6.36), (6.37). Для сопряженных уравнений не ставятся начальные и граничные условия. Удобно применять разделение переменных $\varphi = \beta(t)r(x)$, $\psi = \beta_*(t)r_*(x)$.

В интегральное соотношение (6.38) входят интегралы от стационарных концентраций. Когда $J(t) = \bar{J}$ и $J(t) = \bar{J}_h$ распределения концентраций по толщине слоев линейны и их нетрудно рассчитать:

$$\begin{aligned} c(t_j - 0, x) &= \bar{c}_0 - x D^{-1} \bar{J}, \quad \bar{c}_0 = \kappa_0 - \kappa_1, \quad x \in [0, L], \\ u(t_j, x) &= \chi \bar{c}_0 - (\chi L D^{-1} + k_*^{-1} + x D_*^{-1}) \bar{J}, \quad x \in [0, \ell], \\ c(t_1 + \pi\omega^{-1} - 0, x) &= \kappa_0 + \kappa_1 - x D^{-1} \bar{J}_h, \\ u(t_1 + \pi\omega^{-1}, x) &= \chi(\kappa_0 + \kappa_1) - (\chi L D^{-1} + k_*^{-1} + x D_*^{-1}) \bar{J}_h. \end{aligned} \quad (6.39)$$

Для вывода, например, второго уравнения нужно в линейное выражение $u(t_j, x) = \bar{u}_0 - xD_*^{-1}\bar{J}$ для начальной стационарной концентрации во втором слое подставить значение \bar{u}_0 из $k\bar{c}_L - k_*\bar{u}_0 = \bar{J}$, где $\bar{c}_L = \bar{c}_0 - LD_*^{-1}\bar{J}$.

I. Начнем с простейшего варианта $\varphi = \text{const}$. В силу однородности соотношения (6.38) по φ , ψ считаем $\varphi = 1$. Тогда из условия сопряжения (6.37) $\psi = \chi$. Если $\varphi(t, 0) \neq 0$, то в (6.38) войдет поток $-Dc_x(t, 0)$. Когда включен диссоциатор соответствующей информации нет, динамическое граничное условие написано для контакта молекулярного водорода с поверхностью. Поэтому возьмем $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$. Вычисляем интегралы I_1, \dots, I_6 в (6.38), используя выражения (6.39) и значение \varkappa_1 из соотношения (6.35):

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^L \{c(t_2, x) - c(t_1 + \pi/\omega, x)\} dx = -2\varkappa_1 L - (\bar{J} - \bar{J}_h) \frac{L^2}{2D}, \\ I_2 &= \int_{\tau_1}^{\tau_2} Dc_x(t, 0) dt = \int_{\tau_1}^{\tau_2} (\dot{q} - \mu s \bar{p}_0 + bq^2) dt = -\frac{2\varkappa_1}{g} - \bar{J} \frac{\pi}{\omega}, \\ I_4 &= \int_0^\ell \{u(t_2, x) - u(t_1 + \pi/\omega, x)\} dx = \Pi(\bar{I} - \bar{I}_h) + (\bar{J} - \bar{J}_h) \frac{\ell^2}{2D_*}, \\ I_5 &= - \int_{\tau_1}^{\tau_2} D_* u_x(t, \ell) dt = \int_{\tau_1}^{\tau_2} (\dot{v} + J) dt = \frac{\bar{I} - \bar{I}_h}{\sqrt{b_*}} + S. \end{aligned}$$

Интегралы I_3, I_6 равны нулю, S — интеграл от $J(t)$ на отрезке времени $[t_1 + \pi/\omega, t_2]$. Подробнее остановимся на вычислении I_2 . Формально в силу граничного условия (6.27) при выключении диссоциатора происходит скачок концентрации с $\varkappa_0 + \varkappa_1$ до $\varkappa_0 - \varkappa_1$ и при $t \in (\tau_1, \tau_2)$ имеем

$$c_0(t) = \bar{c}_0 = \varkappa_0 - \varkappa_1 \Rightarrow q(t) = 0, \quad \dot{q}(t) = 0.$$

Интеграл на отрезке времени $[\tau_1, \tau_2]$ от функции $bq^2(t)$ приближенно вычисляется как интеграл от $b\bar{q}_0^2$, $\bar{q}_0 = \bar{c}_0/g$, с учетом представления (6.29). Но в интеграле от \dot{q} нельзя полагать $\dot{q} = 0$. С уменьшением времени переходного процесса производная \dot{q} растет. Интеграл от \dot{q} остается равным величине $q(\tau_2) - q(\tau_1)$ и в пределе, когда переходный процесс считаем мгновенным. Эти рассуждения формализуются на языке δ -функций. На неоднократно обсуждаемой процедуре итерационного уточнения $\tilde{q}(t) \approx q_0(t)$ поверхностной концентрации не останавливаемся.

В переменных $x_1 = \ell^2/D_*$, $x_2 = 1/\sqrt{b_*}$, $x_3 = g_*\ell$, $x_4 = \ell/k_*$ соотношение (6.38) для $\varphi = 1$, $\psi = \chi$, $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$ имеет вид

$$f_1 = 0.5[\bar{J} - \bar{J}_h]x_1 + [\bar{I} - \bar{I}_h]x_2 + A + S - \bar{J}\pi\omega^{-1} = 0, \quad (6.40)$$

где известная величина A определяется выражением

$$A = -2\kappa_1 L - [\bar{J} - \bar{J}_h] L^2 [2D]^{-1} - 2\kappa_1 g^{-1} + \Pi [\bar{I} - \bar{I}_h].$$

Уравнение (6.40) является линейным по искомым переменным x_1, x_2 .

II. Пусть $[\tau_1, \tau_2] = [t_1, t_1 + \pi/\omega]$, $\varphi = x/L$. Тогда для линейной функции $\psi = \alpha x + \beta$ из условий сопряжения (6.37) получаем

$$\psi = \frac{Dx}{D_* L} + \frac{kL + D}{k_* L}.$$

Подсчитаем интегралы в соотношении (6.38):

$$I_1 = \kappa_1 L + (\bar{J} - \bar{J}_h)(3D)^{-1} L^2, \quad I_2 = 0,$$

$$I_3 = -(\kappa_0 + \kappa_1)\pi D[\omega L]^{-1}, \quad \kappa_0 + \kappa_1 = \kappa_0 - \kappa_1 + 2\kappa_1 = \bar{c}_0 + 2\kappa_1.$$

Выражение для I_4 определяется с учетом (6.39) и несколько громоздко. Диффузионный поток $-D_* u_x(t, \ell)$ в интеграле I_5 заменяем на сумму $\dot{v} + J$, $v(\tau_2) - v(\tau_1) = x_2[\bar{I}_h - \bar{I}]$. В последний интеграл I_6 подставляем выражение $u_\ell(t) = g_* v(t) = x_2 x_3 I/\ell = \Pi I/\ell$ в силу $J = b_* v^2$. Окончательно, после исключения $x_4 = \Sigma - x_1$ соотношение (6.38) запишется в форме

$$f_2 = a_1 x_1^2 + a_2 x_1 + a_3 x_2 + a_4 = 0, \quad (6.41)$$

где коэффициенты a_i определяются формулами

$$\begin{aligned} a_1 &= -MD\xi/3, \quad M \equiv \bar{J}_h - \bar{J}, \quad \xi \equiv [\chi\ell L]^{-1}, \\ a_2 &= M\Sigma D\xi - \kappa_1 DL^{-1} + M, \quad a_3 = (\Sigma D\xi + 1)[\bar{I}_h - \bar{I}], \\ a_4 &= \kappa_1 L - MD^{-1}L^2/3 - (\bar{c}_0 + 2\kappa_1)\frac{D\pi}{\omega L} - M\Sigma^2 D\xi + 2\kappa_1 \chi\ell + \\ &+ 2\Sigma[\kappa_1 DL^{-1} - M] - M[D\xi]^{-1} + [\Sigma D\xi + 1]S + \Pi D\xi S_{1/2}. \end{aligned}$$

Здесь $S, S_{1/2}$ — интегралы от J и $I = \sqrt{J}$ на отрезке времени $[\tau_1, \tau_2]$. При достаточно большом x_2 (малом b_*) в силу $a < 0, a_3 > 0$ имеется единственное положительное решение уравнения $f_2 = 0$ по переменной x_1 .

III. Для всего периода $[\tau_1, \tau_2] = [t_1, t_2]$, $\varphi = x/L$ из (6.38) получаем

$$-D\kappa_0 2\pi[\omega L]^{-1} + (\Sigma D\xi + 1)S + \Pi D\xi S_{1/2} = 0. \quad (6.42)$$

Это уравнение (совпадающее с (6.34)) не содержит неизвестных величин ($\chi\ell L = 1/\xi$), его можно использовать вместе с соотношениями (6.30), (6.35) на этапе оценки значений Σ, Π, κ_1 ($\kappa_0 = \bar{c}_0 + \kappa_1$).

Вариант $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$, $\varphi = x/L$ дополнительной информации о x_1 , x_2 не несет: сумма полученного уравнения с (6.41) даст (6.42). Из аналогичных соображений нет надобности конкретизировать случай $[\tau_1, \tau_2] = [t_1 + \pi/\omega, t_2]$, $\varphi = (x-L)/L$, $\psi = DD_*^{-1}x/L + D/(k_*L)$, поскольку это будет линейная комбинация уравнений для $\varphi = 1$ и $\varphi = x/L$.

Сформулируем в компактной форме алгоритм идентификации.

1. Пусть параметры D , g/\sqrt{b} , γ , γ_* известны ($\sqrt{\mu s} = \gamma\sqrt{b}/g$). Эксперимент проводится при двух давлениях напуска $\bar{p}_0 = \bar{p}_{01}$, $\bar{p}_0 = \bar{p}_{02}$. По окончании первого цикла следует поднять давление с \bar{p}_{01} до уровня \bar{p}_{02} .

2. Из уравнений (6.30), соответствующих $\bar{J} = \bar{J}_1$, $\bar{J} = \bar{J}_2$ и \bar{c}_{01} , \bar{c}_{02} , находим $\Sigma = x_1 + x_4 = \ell^2/D_* + \ell/k_*$, $\Pi = x_2x_3 = \ell g_*/\sqrt{b_*}$. По переменным Σ и Π уравнения линейны. Из соотношения (6.28) $s_* = (\chi\gamma\ell/\Pi)^2/\mu$.

Можно использовать и уравнения (6.35), (6.42). Концентрации \bar{c}_{0i} определяются согласно формуле (6.29) или более грубо можно принять аппроксимацию $\bar{c}_{0i} \approx \gamma\sqrt{\bar{p}_{0i}}$ (и тогда значения величин g/\sqrt{b} и s не нужны).

3. Для определения значений x_1 , x_2 используем линейные уравнения (6.40). Предварительно необходимо численно подсчитать четыре интеграла от $J(t)$, $I(t) = \sqrt{J(t)}$ по отрезкам времени $[t_1, t_1 + \pi/\omega]$, $[t_1 + \pi/\omega, t_2]$.

4. Находим исходные оцениваемые коэффициенты модели $D_* = \ell^2/x_1$, $k_* = \ell/x_4 = \ell/(\Sigma - x_1)$, $b_* = 1/x_2^2$, $g_* = x_3/\ell = \Pi/(x_2\ell)$, $k = \chi k_*$.

5. По значениям D_* , g_* , b_* , s_* , k , k_* при различных температурах \bar{T} находим все параметры D_0^* , E_D^* , ..., k_0^* , E_k^* (в аррениусовском случае).

Замечания. 1. Если отвод проникающего газа недостаточно интенсивен (потоки $\mu s_* \bar{p}_\ell$ и \bar{J} сравнимы и нельзя полагать $\mu s_* p_\ell = 0$), то в формуле (6.29) к $\mu s \bar{p}_0$ добавится $\mu s_* \bar{p}_\ell$. В стационаре (6.30) \bar{J} заменится на $\hat{J} = \bar{J} - \mu s_* \bar{p}_\ell$. Подставим \bar{c}_0 согласно формуле (6.29) и выразим s_* через известные параметры и комплекс Π из соотношения (6.28). Исключая Σ , для определения Π получим нелинейное уравнение. Можно использовать и соотношения (6.35), (6.42). В выкладках концентрация \bar{c}_0 будет известной. При использовании техники рядов Фурье из граничного условия получим $in\omega u_n(\ell)/g_* = -J_{\langle n \rangle} + \mu s_* p_{\ell \langle n \rangle} - D_* u'_n(\ell)$ и принципиальных изменений нет (s_* уже известен). Вместо коэффициентов Фурье $J_{\langle n \rangle}$ следует подставлять $J_{\langle n \rangle} - \mu s_* p_{\ell \langle n \rangle}$. При этом в силу $J = (\dot{p}_\ell + p_\ell/\theta_0)/\theta_1$ (θ_i — характеристики вакуумной установки) и периодичности $p_\ell(t)$ имеем $J_{\langle n \rangle} = p_{\ell \langle n \rangle}(in\omega + 1/\theta_0)/\theta_1$.

2. Рассмотрим случай облегченного выхода водорода из второго слоя. Вместо динамического граничного условия используется баланс потоков

$$\mu s_*(T)p_\ell(t) - b_*(T)u^2(t, \ell) - D_*(T)\left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_\ell = 0.$$

Водород на поверхности не накапливается, а сразу десорбируется из объема. Известна плотность десорбции $J(t) = b_* u_\ell^2(t)$. Требуется определить D_* , b_* , s_* , k , k_* . Формально это соответствует $g_* = 1$, $\dot{v} = 0$. В условиях вакуумирования полагаем $\mu s_* p_\ell \approx 0$. Алгоритм идентификации существенно упрощается. Из стационаров (6.30) находим $\Sigma = x_1 + x_4$ и $\Pi = \ell x_2 = \ell / \sqrt{b_*}$. В уравнениях (6.40), (6.41) будут отсутствовать слагаемые с x_2 (результат интегрирования \dot{v}). Для определения D_* ($x_1 = \ell^2 / D_*$) используем одно из уравнений (6.40), (6.41). Далее, $k_* = \ell / (\Sigma - x_1)$, $k = \chi k_*$, $s_* = b_* \chi^2 \gamma^2 / \mu$.

Пусть растворимость $\gamma_* = \sqrt{\mu s_* / b_*}$ неизвестна (концентрация \bar{c}_0 — согласно формуле (6.29) или $\bar{c}_0 \approx \gamma \sqrt{p}$). Из стационаров (6.30) находим значения $\tilde{\Sigma} = (x_1 + x_4) / \chi$, $\tilde{\Pi} = \ell x_2 / \chi$ ($g_* = 1$). Подставив $\Sigma = \tilde{\Sigma} \chi$, $\Pi = \tilde{\Pi} \chi$ в соотношение (6.40) (слагаемое с x_2 отсутствует), получаем линейные уравнения по \tilde{x}_1 , \tilde{x}_2 . Можно использовать и нелинейные уравнения (6.41). По известным $\tilde{\Sigma}$, $\tilde{\Pi}$, χ находим x_4 , x_2 , затем $k = \chi k_*$, $\gamma_* = \chi \gamma$, $s_* = \gamma_*^2 b_* / \mu$.

3. Остановимся на нормировках. Как обычно, вводим характерные по порядкам значения \tilde{D}_* , \tilde{b}_* , \tilde{g}_* , \tilde{k}_* : $D_* = \tilde{D}_* z_1, \dots, k_* = \tilde{k}_* z_4$. Уравнение стационара (6.30) переписывается в безразмерной форме:

$$\frac{1}{z_1} + \frac{\zeta_4}{z_4} + \zeta Z = \chi \left[\frac{\bar{c}_0 \tilde{D}_*}{\ell \tilde{J}} - \frac{L \tilde{D}_*}{\ell D} \right], \quad Z \equiv \frac{z_3}{\sqrt{z_2}}, \quad \zeta_4 = \frac{\tilde{D}_*}{\ell \tilde{k}_*}, \quad \zeta = \frac{g_* \tilde{D}_*}{\ell \tilde{I} \tilde{b}_*^{1/2}}.$$

Отсюда ясно, что в вычислительном плане желательно выполнения $\zeta_4 \sim 1$, $\zeta = \zeta(\tilde{I}) \sim 1$ по порядкам. Уравнения (6.33) следует разделить на величину $\tilde{I} \tilde{g}_* \ell \tilde{b}_*^{-1/2}$ и разрешить относительно комплекса Z ($\Pi = x_2 x_3 = Z \tilde{g}_* \ell \tilde{b}_*^{-1/2}$). Аналогичным образом нормируем и уравнения (6.34), (6.35).

Полученное методом сопряженных уравнений соотношение (6.40) разделим на $\tilde{J} \tilde{t}$, где $\tilde{t} = \pi / \omega$ — характерное время, и преобразуем:

$$\frac{1}{z_1} \cdot \frac{\ell^2}{2 \tilde{D}_* \tilde{t}} \cdot \frac{\bar{J}_h - \bar{J}}{\bar{J}} + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \cdot \frac{\bar{I}_h - \bar{I}}{\tilde{J} \tilde{t} \tilde{b}_*^{1/2}} - \frac{A}{\tilde{J} \tilde{t}} = \frac{S}{\tilde{J} \tilde{t}} - 1.$$

При вычислении дроби $S / \tilde{J} \tilde{t}$ интегрируем функцию времени $J(t) / \bar{J}$. По сравнимости порядков множителей при переменных $1/z_1$ и $1/\sqrt{z_2}$ можно судить об обусловленности систем линейных уравнений.

4. Заметим, что правая часть последнего уравнения равна $\Delta t_0 / \tilde{t}$, где $\Delta t_0 = [S / \bar{J} - \tilde{t}]$ — время запаздывания. Уточним вычисление Δt_0 в геометрических терминах. Определим функцию $S(t)$:

$$S(t) = \int_{t_1 + \tilde{t}}^t J(\tau) d\tau, \quad \tilde{t} = \pi \omega^{-1}, \quad t \in [t_1 + \tilde{t}, t_2], \quad t_2 = t_1 + 2\tilde{t}, \quad S(t_2) = S.$$

До момента времени $t_1 + \pi / \omega$ полагаем $S(t) = 0$. Поскольку на полупериоде $[t_1 + \tilde{t}, t_2]$ поток десорбции $J(t)$ убывает ($\dot{J} < 0$) и асимптотически

выходит на стационарный уровень \bar{J} к моменту t_2 (так подбирался период $2\pi/\omega$), то функция S вогнута на отрезке времени $[t_1 + \tilde{t}, t_2]$ ($\ddot{S} < 0$) и к моменту времени t_2 выходит на асимптоту. Поэтому Δt_0 — это время, отсчитанное от точки пересечения с осью t асимптоты графика $S(t)$ до момента $t_1 + \pi/\omega$. Аналогично геометрически интерпретируем уравнение (6.41), только дополнительно следует рассматривать асимптоту интеграла от $I = \sqrt{J}$ ($S_{1/2}(t_2) = S_{1/2}$). Обработка экспериментальных данных в терминах асимптот позволяет точнее решать задачу идентификации, поскольку режим установившихся колебаний и уравнения асимптотические.

5. Если диффузионные времена L^2/D и ℓ^2/D_* существенно различны по порядкам, то один слой является «быстрым» (пусть первый). Тогда можно аппроксимировать концентрацию $c(t, x)$ квазистационаром: $c(t, x) \approx \bar{c}_0 - A(t)x$, $A(t) > 0$, $x \in [0, L]$. На первом полупериоде входная концентрация \bar{c}_0 равна $\varkappa_0 + \varkappa_1$, на втором $\bar{c}_0 = \varkappa_0 - \varkappa_1$. Из условий сопряжения получаем

$$A(t) = D^{-1}D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_0, \quad k[\bar{c}_0 - A(t)L] - k_*u_0(t) = -D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_0.$$

Подставляя выражение для функции $A(t)$ во второе соотношение, получаем краевое условие III рода для второго слоя. Из материального баланса следует $A = \text{const}$ ($D^{-1}\bar{J}, D^{-1}\bar{J}_h$). Первый слой теперь исключается из рассмотрения и задача формально становится однослойной.

6.5. Уточнения с учетом дефектов в слое

Для первого слоя математическая модель прежняя:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad c(0, x) = N_1(x), \quad x \in [0, L], \\ c_0(t) &= c(t, 0) = g(T)q(t), \quad g(T)q(0) = c_0(0) = N_1(0), \\ \frac{dq}{dt} &= \mu s(T)p_0(t) - b(T)q^2(t) + D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0, \quad t \in [0, t^+]. \end{aligned}$$

Уравнения водородопроницаемости второго слоя пластины:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= D_*(T) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - a_1u + a_2w, \quad (t, x) \in (0, t^+) \times (0, \ell), \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= a_1u - a_2w, \quad u(0, x) = N_2(x), \quad w(0, x) = N_3(x), \\ u_\ell(t) &= u(t, \ell) = g_*(T)v(t), \quad g_*(T)v(0) = u_\ell(0) = N_2(\ell), \\ \frac{dv}{dt} &= \mu s_*(T)p_\ell(t) - J(t) - D_*(T) \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_\ell, \quad J(t) = b_*(T)v^2(t). \end{aligned}$$

Здесь $w(t, x)$ — концентрация атомов водорода, захваченного дефектами, $a_i(T) > 0$. Условия сопряжения на стыке слоев:

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L = D_* \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad k c_L(t) - k_* u_0(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_L.$$

Мембрана нагрета до фиксированной температуры $T(t) = \bar{T}$, давление напуска $p_0(t) = \bar{p}_0 = \text{const}$, $\mu s_* p_\ell \approx 0$. Период работы диссоциатора: при выключении поток $J(t)$ падает до уровня \bar{J} , а при включении — выходит на горизонтальную асимптоту ($J \approx \bar{J}_h > \bar{J}$). Коррекция граничного условия:

$$c_0(t) = c(t, 0) = \varkappa_0 + (-1)^j \varkappa_1, \quad j\pi < \omega t < (j+1)\pi, \quad t > 0.$$

Считаем материал подложки (первого слоя) изученным на водородопроницаемость. Известна плотность десорбции $J(t)$ и параметры D , b , g , s . Задача состоит в оценке коэффициентов D_* , b_* , g_* , s_* , k , k_* , a_i .

Равновесие и стационар. Константы скоростей перехода через границу слоев k , k_* связаны с b , g , s , b_* , g_* , s_* . В условиях равновесия ($p_\ell = p_0 = \bar{p}$, $T = \bar{T}$) в слоях установятся постоянные равновесные концентрации \bar{c} , \bar{u} , \bar{w} . Приравнявая производные нулю, получаем $\bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}}$, $\gamma = g \sqrt{\mu s / b}$. Аналогично, $a_1 \bar{u} = a_2 \bar{w}$, $\bar{u} = g_* \sqrt{\mu s_* / b_*} \sqrt{\bar{p}}$. Из условий сопряжения: $k \bar{c} = k_* \bar{u} \Rightarrow k/k_* = g_* \sqrt{s_* b} / (g \sqrt{s b_*})$. Общая концентрация во втором слое также пропорциональна $\sqrt{\bar{p}}$: $\bar{u} + \bar{w} = \bar{u} + a_1 \bar{u} / a_2 = \gamma_* \sqrt{\bar{p}}$, $\gamma_* \equiv \alpha g_* \sqrt{\mu s_* / b_*}$, $\alpha \equiv (1 + a_1 / a_2)$. Коэффициенты равновесной растворимости γ , γ_* относительно несложно определяются насыщением-дегазацией. Поэтому считаем их заданными. Тогда известна и величина отношения $\Gamma \equiv \gamma_* / \gamma = (1 + a_1 / a_2) g_* \sqrt{s_* b} / (g \sqrt{s b_*}) = \alpha k / k_*$.

Итак, комплекс $\alpha k / k_* = \Gamma$ определяется экспериментально, причем величина k / k_* связана с коэффициентами b , b_* , g , g_* , s , s_* . Достаточно при заданных температурах \bar{T} определять значения D_* , b_* , g_* , k_* , a_i .

В стационарном режиме $p_0(t) = \bar{p}_0$ ($t > 0$), $J(t) = \bar{J}$, $t \geq t_*$, $c_0(t) = \bar{c}_0 = g[b^{-1}(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J})]^{1/2}$, $t \geq t_*$. В случае $\mu s \bar{p} \gg \bar{J}$ имеем $\bar{c}_0 \approx g \sqrt{\mu s \bar{p}_0 / b} = \gamma \sqrt{\bar{p}_0}$. Если известны значения γ , s , то $\bar{c}_0 = \gamma[(\mu s \bar{p}_0 - \bar{J}) / \mu s]^{1/2}$.

Выразим стационарные концентрации на краях:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_L - \bar{c}_0}{L} &= \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\bar{J}}{D} \Rightarrow \bar{c}_L = \bar{c}_0 - \frac{L \bar{J}}{D}, \quad \bar{J} = b_* \bar{v}^2 = \frac{b_* \bar{u}_\ell^2}{g_*^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \bar{u}_\ell &= \frac{g_* \bar{I}}{\sqrt{b_*}}, \quad \frac{\bar{u}_\ell - \bar{u}_0}{\ell} = \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\bar{J}}{D_*} \Rightarrow \bar{u}_0 = \bar{u}_\ell + \frac{\ell \bar{J}}{D_*}, \quad I = \sqrt{\bar{J}}. \end{aligned}$$

Введем переменные $x_1 = \ell^2/D_*$, $x_2 = 1/\sqrt{b_*}$, $x_3 = g_*\ell$, $x_4 = \ell/k_*$. При $t \geq t_*$ баланс потоков на стыке примет вид $k\bar{c}_L - k_*\bar{u}_0 = \bar{J}$. После подстановки найденных \bar{c}_L , \bar{u}_0 , умножения уравнения на $\alpha\ell$, получим

$$\alpha(x_1 + x_4)\bar{J} + \alpha x_2 x_3 \bar{I} = \Gamma \ell (\bar{c}_0 - LD^{-1}\bar{J}), \quad I \equiv \sqrt{\bar{J}}.$$

Это уравнение позволяет по давлениям \bar{p}_{01} , \bar{p}_{02} и соответствующим стационарам \bar{J}_1 , \bar{J}_2 найти величины $\Sigma = \alpha(x_1 + x_4)$, $\Pi = \alpha x_2 x_3$. Далее, из $\Gamma = \Pi\sqrt{bs_*}/(\ell g\sqrt{s})$ или из $\gamma_* = \Pi\sqrt{\mu s_*}/\ell$ определяем значение s_* .

Сопряженные уравнения. Фиксируем период стационарных колебаний $[t^0, t^0 + \sigma]$, $\sigma \equiv 2\pi/\omega$, и перенесем отсчет времени в t^0 :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - a_1 u + \int_0^\sigma H(t, \tau) u(\tau, x) d\tau, \quad t \in (0, \sigma),$$

$$H(t, \tau) = (a_1 a_2 + A) \exp\{(\tau - t)a_2\}, \quad 0 \leq \tau \leq t,$$

$$H(t, \tau) = A \exp\{(\tau - t)a_2\}, \quad \sigma \geq \tau > t, \quad A \equiv a_1 a_2 [\exp a_2 \sigma - 1]^{-1}.$$

Пусть интервал $(0, \sigma/2)$ соответствует включению диссоциатора, а полупериод $(\sigma/2, \sigma)$ — выключению. При этом $J(t)$ успевает выходить на горизонтальные асимптоты. Уровням \bar{J} , \bar{J}_h соответствуют линейные концентрации.

Перейдем к выводу сопряженных уравнений. Проведем интегрированием по частям вспомогательные преобразования:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^\sigma \int_0^L \varphi [c_t - Dc_{xx}] dx dt + \eta \int_0^\sigma \int_0^\ell \psi \{u_t - D_* u_{xx} + a_1 u - \\ &- \int_0^\sigma H(t, \tau) u(\tau, x) d\tau\} dx dt = \int_0^L \{\varphi(t, x) c(t, x)\} \Big|_{t=0}^\sigma dx - \\ &- \int_0^\sigma \{\varphi(t, x) Dc_x(t, x)\} \Big|_{x=0}^L dt + \int_0^\sigma \{D\varphi_x(t, x) c(t, x)\} \Big|_{x=0}^L dt + \\ &+ \eta \int_0^\ell \{\psi(t, x) u(t, x)\} \Big|_{t=0}^\sigma dx - \eta \int_0^\sigma \{\psi(t, x) D_* u_x(t, x)\} \Big|_{x=0}^\ell dt + \\ &+ \eta \int_0^\sigma \{D_* \psi_x(t, x) u(t, x)\} \Big|_{x=0}^\ell dt. \end{aligned}$$

Здесь не приводятся еще два двойных интеграла, которые сделаем нулевыми, подчинив функции φ , ψ сопряженным уравнениям

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = -D_* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi - \int_0^\sigma H(\tau, t) \psi(\tau, x) d\tau.$$

Не располагая информацией на стыке слоев ($x = L$ для первого и $x = 0$ для второго), добавим условия сопряжения: $\eta = k_*/k = \alpha/\Gamma$,

$$D\varphi_x(t, L) = D_*\psi_x(t, 0), \quad k\varphi(t, L) - k_*\psi(t, 0) = -D\varphi_x(t, L).$$

В итоге интегральное соотношение примет вид

$$\begin{aligned} 0 = & \int_0^L \{\varphi(t, x)c(t, x)\}|_{t=0}^\sigma dx + \int_0^\sigma \varphi(t, 0)Dc_x(t, 0) dt - \\ & - \int_0^\sigma D\varphi_x(t, 0)c(t, 0) dt + \alpha\Gamma^{-1} \int_0^\ell \{\psi(t, x)u(t, x)\}|_{t=0}^\sigma dx - \\ & - \alpha\Gamma^{-1} \int_0^\sigma \psi(t, \ell)D_*u_x(t, \ell) dt + \alpha\Gamma^{-1} \int_0^\sigma D_*\psi_x(t, \ell)u(t, \ell) dt. \end{aligned}$$

Интеграл от ядра $H(\tau, t)$ по $\tau \in [0, \sigma]$ не зависит от t и равен a_1 . Поэтому подойдут функции $\psi = 1$, $\psi = x$. Другие простейшие варианты: $\psi = \beta(t) \cos \nu x$ ($\sin \nu x$), $\beta(t) \exp \nu x$, где ν — параметр.

В интегральном соотношении не используется информация о стационаре $c(\sigma/2, x)$. Поэтому целесообразна еще одна схема построения сопряженных уравнений. Рассмотрим два полупериода $[\tau_1, \tau_2] = [0, \sigma/2]$ и $[\tau_1, \tau_2] = [\sigma/2, \sigma]$, $\sigma = 2\pi/\omega$. Проинтегрируем уравнение $w_t = a_1u - a_2w$ на отрезке $[\tau_1, \tau_2]$ с учетом $a_1c(\tau_i, x) = a_2w(\tau_i, x)$ для стационаров и подставим функцию w в уравнение для u . Тогда

$$\begin{aligned} 0 = & \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_0^L \varphi [c_t - Dc_{xx}] dx dt + \eta \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_0^\ell \psi \{u_t - D_*u_{xx} + a_1u - \\ & - a_1a_2 \int_{\tau_1}^t \exp\{(\tau - t)a_2\}u d\tau - a_1 \exp\{(\tau_1 - t)a_2\}u(\tau_1, x)\} dx dt = \dots \end{aligned}$$

В итоге получим следующее соотношение ($\chi = \Gamma/\alpha = k/k_*$):

$$\begin{aligned} 0 = & \int_0^L \{\varphi(t, x)c(t, x)\}|_{t=\tau_1}^{\tau_2} dx + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \varphi(t, 0)Dc_x(t, 0) dt - \\ & - \int_{\tau_1}^{\tau_2} D\varphi_x(t, 0)c(t, 0) dt + \frac{1}{\chi} \int_0^\ell \{\psi(t, x)u(t, x)\}|_{t=\tau_1}^{\tau_2} dx - \\ & - \frac{1}{\chi} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \psi(t, \ell)D_*u_x(t, \ell) dt + \frac{1}{\chi} \int_{\tau_1}^{\tau_2} D_*\psi_x(t, \ell)u(t, \ell) dt - \\ & - \frac{a_1}{\chi} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_0^\ell \psi(t, x) \exp\{(\tau_1 - t)a_2\}u(\tau_1, x) dx dt. \end{aligned}$$

Условия на стыке сохраняются, а сопряженным будет уравнение

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D_* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi - a_1 a_2 \int_t^{\tau_2} \exp\{(t - \tau) a_2\} \psi(\tau, x) d\tau,$$

$x \in (0, \ell)$, $t \in (\tau_1, \tau_2)$. Простейшие решения находятся в форме $\psi_1 = \beta(t)$, $\psi_2 = \beta(t)x$, $\psi_3 = \beta(t) \sin \nu x$, $\psi_4 = \beta(t) \exp \nu x$.

Ряды Фурье. Будем искать концентрации c , u в форме

$$c(t, x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n(x) \exp\{in\omega t\}, \quad u(t, x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} u_n(x) \exp\{in\omega t\}.$$

Далее величины со схожими обозначениями $c_{0,L} = c_{0,L}(t)$, $c_n = c_n(x)$, $c_x = c_x(t, x)$ и $u_{0,\ell} = u_{0,\ell}(t)$, $u_n = u_n(x)$, $u_x = u_x(t, x)$ различаются по контексту. Для установившихся колебаний получаем

$$in\omega c_n(x) = Dc_n''(x), \quad c_n(x) = A_n \exp\{\lambda x\} + B_n \exp\{-\lambda x\}, \quad \lambda^2 = \frac{in\omega}{D},$$

$$in\omega u_n(x) = D_* u_n''(x) - a_1 u_n(x) + \frac{a_1 a_2}{in\omega + a_2} u_n(x), \quad x \in (0, \ell),$$

$$u_n(x) = A_n^* \exp\{\lambda_* x\} + B_n^* \exp\{-\lambda_* x\}, \quad D_* \lambda_*^2 = in\omega + a_1 - \frac{a_1 a_2}{in\omega + a_2}.$$

Постоянные A_n , B_n , A_n^* , B_n^* подлежат определению. Какой из двух корней из числа $in\omega/D$ принять за λ несущественно, аналогично для корня λ_* (пусть $\text{Re} > 0$). С учетом «ступенчатого» граничного условия имеем начальные данные $c_0(0) = \varkappa_0$, $c_n(0) = -2i\varkappa_1/(n\pi)$ ($n = 2m + 1$), $c_n(0) = 0$ ($n = 2m$, $n > 0$). Отсюда для нечетных натуральных n (для четных формально подставляем $\varkappa_1 = 0$): $c_n(x) = 2A_n \text{sh } \lambda x - 2i\varkappa_1 \exp\{-\lambda x\}/(n\pi)$.

Далее, из граничного условия при $x = \ell$ и $\mu s_* p_\ell = 0$ находим

$$\dot{u}_\ell = -g_* J - g_* D_* u_x(t, \ell), \quad in\omega u_n(\ell) = -g_* J_{\langle n \rangle} - g_* D_* u_n'(\ell),$$

$\sigma J_{\langle n \rangle} = \langle J(t), \exp\{in\omega t\} \rangle_{L_2}$, $\sigma = 2\pi/\omega$, $L_2 = L_2([0, \sigma], \mathbb{C})$. Кроме того,

$$Dc_n'(L) = D_* u_n'(0), \quad k c_n(L) - k_* u_n(0) = -Dc_n'(L).$$

Подставляя в эти соотношения выражения $c_n(x)$, $u_n(x)$, получаем систему линейных уравнений относительно искомым A_n , A_n^* , B_n^* :

$$\begin{aligned} 2D\lambda[A_n \text{ch } \lambda L + i\varkappa_1[n\pi]^{-1} \exp\{-\lambda L\}] &= D_* \lambda_* (A_n^* - B_n^*), \\ 2k[A_n \text{sh } \lambda L - i\varkappa_1[n\pi]^{-1} \exp\{-\lambda L\}] - k_*(A_n^* + B_n^*) &= \\ = -D_* \lambda_* (A_n^* - B_n^*), \quad in\omega[A_n^* \exp\{\lambda_* \ell\} + B_n^* \exp\{-\lambda_* \ell\}] &= \\ = -g_* J_{\langle n \rangle} - g_* D_* \lambda_* [A_n^* \exp\{\lambda_* \ell\} - B_n^* \exp\{-\lambda_* \ell\}]. \end{aligned}$$

После определения выражений A_n^* , B_n^* получаем

$$u_n(\ell) = A_n^* \exp\{\lambda_* \ell\} + B_n^* \exp\{-\lambda_* \ell\} \equiv U_n(D_*, g_*, k, k_*, a_i, \varkappa_1).$$

С другой стороны, из выражения $J = b_* v^2$ следует соотношение

$$u(t, \ell) = u_\ell(t) = I g_* b_*^{-1/2} \Rightarrow \alpha \ell u_n(\ell) = \Pi I_{\langle n \rangle}.$$

Приравнивая два выражения для $u_n(\ell)$, получаем уравнения вида

$$f_n(D_*, g_*, a_i, \varkappa_1) \equiv \alpha \ell U_n - \Pi I_{\langle n \rangle} = 0.$$

Переменные k , k_* исключаются с помощью известных величин Γ и Σ .

При $n = 0$, действуя по указанной схеме, получаем соотношение

$$[\varkappa_0 - J_{\langle 0 \rangle} L \ell D^{-1}] \Gamma - J_{\langle 0 \rangle} \Sigma = \Pi I_{\langle 0 \rangle},$$

которое позволяет определить неизвестную концентрацию \varkappa_0 .

Каждое уравнение преобразуется в два: $\operatorname{Re} f_n = 0$, $\operatorname{Im} f_n = 0$. Возможны варианты. Представим гармонику $u_{-n}(\ell) \exp\{-in\omega t\} + u_n(\ell) \exp\{in\omega t\}$ в вещественной форме $\Omega_n \sin(n\omega t + \varphi_n)$. Аналогично поступаем с соответствующей гармоникой в разложении $g_* I / \sqrt{b_*}$ в ряд Фурье. Приравнивая для $n \geq 1$ амплитуды и (или) фазы, получаем соотношения для искомых параметров. Определение фаз по экспериментальным данным точнее.

Уравнения при $n = 2m$ проще: $\varkappa_1 = 0$. Но в силу $c_n(0) = 0$ четные гармоники будут малыми на фоне нечетных ($c_n(0) = -2\varkappa_1/n\pi$).

По выбору периода колебаний величина $2\varkappa_1$ размаха колебаний приповерхностной концентрации $c_0(t)$ определяется через параметры модели. Выражение $\varkappa_0 - \varkappa_1 = \bar{c}_0$ известно. Подставляя \varkappa_0 , вычисляем \varkappa_1 . Можно поступить и по-другому. Когда $J \approx \bar{J}$, \bar{J}_h концентрации $c(t, x)$, $u(t, x)$ линейны. Выписав выражения $\bar{c}_0(\bar{J})$ и $\bar{c}_0(\bar{J}_h)$ ($2\varkappa_1 = \bar{c}_0(\bar{J}_h) - \bar{c}_0(\bar{J})$) выводим

$$\frac{\bar{c}_L - \bar{c}_0}{L} = -\frac{\bar{J}}{D}, \quad \frac{\bar{u}_L - \bar{u}_0}{\ell} = -\frac{\bar{J}}{D_*}, \quad k \bar{c}_L - k_* \bar{u}_0 = \bar{J}, \quad \ell \bar{u}_L = \Pi \bar{I},$$

$$2\varkappa_1 \Gamma \ell = [\bar{J}_h - \bar{J}] \Sigma + [\bar{I}_h - \bar{I}] \Pi + \Gamma L \ell D^{-1} [\bar{J}_h - \bar{J}].$$

Определив заранее концентрацию \varkappa_1 , подставляем ее в $f_n = 0$.

В отсутствие захвата ($w = 0$, $a_i = 0$) вместо $\alpha = (1 + a_1/a_2)$ будет $\alpha = 1$. Уравнения $f_n = 0$ упрощаются и будут содержать лишь коэффициенты второго слоя D_* , g_* . Исключая g_* , приходим к скалярному уравнению для D_* . После определения D_* , g_* и a_i (в случае учета захвата) оставшиеся параметры k , k_* , b_* вычисляются по известным значениям Σ , Γ , Π .

Замечание. Изложенный в главе материал следует рассматривать как общий подход к решению задачи параметрической идентификации методами термодесорбции, проницаемости и концентрационных импульсов. Конкретизация выбора системы уравнений и уточнение схемы вычислений определяются набором экспериментальных данных. Например, вычислительный алгоритм будет совершенно иным, если имеется информация о водородопроницаемости пластин (из изучаемого материала) различной толщины ℓ , да еще и различными методами. В случае отсутствия информации об абсолютных значениях плотности десорбции приходится делать подстановку $J = \theta p_\ell$ с дополнительным параметром θ . Эффективные коэффициенты водородопроницаемости, например, десорбции могут считаться различными и независимыми для различных сторон пластины вследствие асимметрии обработки поверхностей. На заключительном этапе неизбежны итерационные уточнения (например, по входной концентрации $c_0(t)$ в методе проницаемости) на основе численного решения прямой задачи, поскольку в итоге обычно «требуется визуальное совпадение» модельных и экспериментальных кривых независимо от того, насколько груба модель и велики экспериментальные погрешности. Выше решалась задача сделать эти дополнительные «прямые» вариации параметров лишь локальными.

7. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим равновесную задачу. Далеко не всегда ясно, какие вещества и в каких пропорциях образуются в водородосодержащей среде после переходных динамических процессов. Параметрами, подлежащими оценке, являются количества молей компонент смеси.

Постановка задачи. Проблема определения равновесного состава смеси является одной из традиционных в химической термодинамике. обстоятельный анализ темы и библиография содержится, например, в [36], [77]. Что касается эффективных численных методов, то, по-видимому, отчет следует вести с классической работы [150] (см. также [151], [152]). Несмотря на наличие развитого программного обеспечения, вычислительные проблемы остаются. Для идеальной газовой смеси задача определения равновесного состава при фиксированных температуре и давлении состоит в минимизации по переменным n_i свободной энергии Гиббса

$$G = \sum_{i=1}^k n_i [G_i^0(T) + RT \ln(P n_i \bar{n}^{-1})] \rightarrow \min, \quad \bar{n} \equiv \sum_{i=1}^k n_i,$$

при соблюдении линейных ограничений материального баланса. Здесь n_i — количество молей i -й составляющей смеси, G^0 — стандартный химический

потенциал, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, P — давление (выраженное числом атмосфер). В более общем случае добавится еще одна операция суммирования (по количеству фаз) и под знаком логарифма появятся множители, называемые коэффициентами активности. Не останавливаясь здесь на терминологии и подробностях (следует обратиться к руководствам по физической химии), отметим лишь, что с математической точки зрения при $n_j \rightarrow +0$ имеем особенность ($\ln \rightarrow -\infty$), что неизбежно сказывается на работоспособности методов оптимизации, основанных на использовании градиента и гессиана. И дело не только в том, что по условиям задачи может потребоваться определение концентраций компонент с содержанием менее 10^{-18} – 10^{-19} [36]. В процессе итераций на допустимом многограннике при большом объеме промежуточных вычислений и количестве переменных, исчисляемом десятками, трудно контролировать влияние на точность решения задачи «почти нулей».

Изложим алгоритм, который учитывает указанную особенность. Элементарными операциями считаем решение задачи линейного программирования и поиска минимума выпуклой функции на отрезке. На них экономить не будем, имеется множество эффективных алгоритмов. Чтобы сосредоточиться на основной идее остановимся на классической постановке задачи [150]. Требуется минимизировать выпуклую однородную функцию

$$g(n) = g(n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i [c_i + \ln(n_i \bar{n}^{-1})],$$

где c_i — постоянные (равные $G_i^0/RT + \ln P$), n_i — количество молей i -го компонента смеси, $n = (n_1, \dots, n_k)^T \in \mathbb{R}_*^k \equiv \{n \neq 0 \mid n_i \geq 0, 1 \leq i \leq k\}$, $\bar{n} = n_1 + \dots + n_k = \|n\|$. Верхний индекс T означает транспонирование, нули линейных пространств обозначаем одним символом, $\|\cdot\|$ — октаэдрическая норма в \mathbb{R}^k (сумма модулей компонент вектора). В дальнейшем считаем $c_i < 0$ (см. замечания и пример), но это непринципально. Иначе ниже вместо максимальной скорости убывания целевой функции следует говорить о минимальной скорости изменения. Материальный баланс выражается ограничением $A^T n = b$. Элементы матрицы $A = \{a_{ij}\}_{k \times m}$ — неотрицательные целые числа (множество которых обозначаем через \mathbb{Z}_0), $\text{rank } A = m$, нулевые строки отсутствуют, $b_j > 0$ ($b_j \in \mathbb{R}_+ \equiv \{r > 0\}$), $1 \leq j \leq m < k$. В скобках после n_i — компоненты градиента g , $(\text{grad } g)_i \rightarrow -\infty$ при $n_i \rightarrow +0$. В силу ограничений материального баланса сумма молей ограничена как сверху, так и снизу: $0 < \bar{n}_{\min} \leq \bar{n} \leq \bar{n}_{\max} < +\infty$.

Используя мольные доли $x_i = n_i/\bar{n}$, запишем задачу в форме

$$g(n) = \bar{n}f(x) \equiv \bar{n}[c^\top x + \varphi(x)] \rightarrow \min,$$

$$\varphi(x) \equiv \sum_{i=1}^k n_i \bar{n}^{-1} \ln(n_i \bar{n}^{-1}) = \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i,$$

$$x \in S = \{x \in \mathbb{R}^k \mid x_i \geq 0, x_1 + \dots + x_k = 1\}, \quad A^\top n = b, \quad A \in \mathbb{Z}_0^{k \times m}, \quad b \in \mathbb{R}_+^m.$$

В $\{\mathbb{R}^k, \|\cdot\|\}$ вектор $x = n/\bar{n}$ имеет единичную длину и определяет направление. По непрерывности доопределяем $x_i \ln x_i = 0$ при $x_i = 0$ в силу $\alpha \ln \alpha \rightarrow -0, \alpha \rightarrow +0$. Функцию φ (и f) при необходимости можно считать определенной не только на множестве S : $\varphi(0) = 0, \varphi(n) = \varphi(tn) = \varphi(x), t > 0, n \in \mathbb{R}_+^k$. Значения $\varphi(n)$ зависят лишь от направления, причем независимо от перестановки компонент n_i вектора n . Итак, целевая функция имеет специальную структуру: сумма молей компонент смеси умножается на функцию, зависящую лишь от распределения мольных долей.

Грубая оценка минимума и направления спуска. Экстремумы функции $\varphi(x)$ на множестве S находятся аналитически: $\max \varphi = 0, \min \varphi = -\ln k$. Максимум достигается на базисных векторах $e^i = (0, \dots, 1, \dots, 0)^\top$ (смесь вырождается в компонент). Минимум единственный и достигается на равномерном распределении мольных долей $x_i = 1/k$. Итак, целевая функция имеет двустороннюю оценку:

$$L_0(n) \leq g(n) \leq L^0(n), \quad L_0(n) \equiv c^\top n - \bar{n} \ln k, \quad L^0(n) \equiv c^\top n.$$

Допустимое множество $D = \{n \mid n_i \geq 0, A^\top n = b\}$ компактно (выпуклый многогранник), минимальное значение $g_* = \min g$ оценивается решением двух задач линейного программирования: $g_* \in [g_*^-, g_*^+]$, $g_*^- \equiv \min L_0, g_*^+ \equiv \min L^0, n \in D$. Вектор целевой функции L_0 отличается от вектора c равномерной поправкой компонент на величину $-\ln k$.

Рассмотрим задачу $f(x) = c^\top x + \varphi(x) \rightarrow \min, x \in S$. Поясним её смысл. Пусть формально сумма \bar{n} фиксирована, и ограничение $A^\top n = b$ не принимается в расчет. Тогда оптимальное распределение долей x_i определяется именно задачей $f \rightarrow \min$. Приведем аргумент в геометрических терминах. Фиксируем единичный направляющий вектор: $n^0 \in S$ ($\bar{n}^0 = 1$). На луче $n(t) = tn^0$ ($t \geq 0$ интерпретируем как время движения) имеем $g(n(t)) = t(c^\top n^0 + \varphi(n^0))$. Производная по t равна $f(n^0)$. Естественно выбрать направление n^0 , вдоль которого функция g убывает ($f < 0$) наискорейшим образом: $f(n^0) \rightarrow \min, n^0 \in S$. Значение $g(n)$ определяется как значение f на направлении $n^0 = n/\bar{n}$ (распределении мольных долей),

умноженное на время $t = \bar{n}$ движения из нуля вдоль n^0 в точку n . Ограничение $A^T n = b$ определяет компромисс между стремлением к быстрому убыванию функции g и увеличением времени встречи с множеством D .

Фиксируем номер наименьшего коэффициента c_i . В общем случае — номер одного из наименьших c_i . Без ограничения общности считаем этот номер равным k . Для упрощения изложения подобные оговорки опускаем. Выразив в выражении $f(x)$ переменную $x_k = 1 - x_1 - \dots - x_{k-1}$, получим (с учетом $\alpha = 0 \Rightarrow \alpha \ln \alpha = 0$) функцию $F(y)$, $y = (x_1, \dots, x_{k-1})^T \in [0, 1]^{k-1}$. На открытом множестве $(0, 1)^{k-1}$ функция $F(y)$ является строго выпуклой, поскольку гессиан положительно определен: $F''_{x_i x_i} = 1/x_i + 1/x_k$, $F''_{x_i x_j} = 1/x_k$, $1 \leq i, j \leq k-1$, $i \neq j$. Стационарная точка в $(0, 1)^{k-1}$ будет единственным минимумом F на $[0, 1]^{k-1}$. Приравнявая производные функции F по x_i к нулю, приходим к системе линейных уравнений

$$(1 + \exp\{c_1 - c_k\})x_1 + x_2 + \dots + x_{k-1} = 1, \dots,$$

$$x_1 + \dots + x_{k-2} + (1 + \exp\{c_{k-1} - c_k\})x_{k-1} = 1.$$

Вычитаем первое уравнение из остальных. Затем последовательно «идем снизу вверх»: $x_{k-1} = x_1 \exp\{c_1 - c_{k-1}\}$, \dots , $x_2 = x_1 \exp\{c_1 - c_2\}$. Подставляя полученные выражения в первое уравнение, получим решение

$$x_i^0 = (\exp\{c_i - c_1\} + \dots + \exp\{c_i - c_k\})^{-1}, \quad 1 \leq i \leq k-1.$$

Затем вычисляем $x_k^0 = 1 - x_1^0 - \dots - x_{k-1}^0$, $x^0 \in (0, 1)^k$. Значение x_k^0 получается и подстановкой $i = k$. С ростом доминирования k -го компонента в смысле $c_k \ll c_i < 0$ ($\exp\{c_i - c_k\} \gg 1 \forall i \neq k$) имеем $x_i^0 \approx 1/\exp\{c_i - c_k\}$ и в пределе получаем $x_i = 0$, $1 \leq i \leq k-1$, $x_k = 1$, $f = c_k$. Смесь содержит практически один (сильно доминирующий) компонент. Если, например, имеется два сильно доминирующих компонента смеси ($c_k = c_s \ll c_i < 0$, $i \notin \{k, s\}$), то $x_k^0 = x_s^0 \approx 1/2$, $f \approx c_k$. Другая крайность — отсутствие доминирования: $c_1 = \dots = c_k \equiv \beta$. Тогда $x_i^0 = 1/k$. При этом $g(n) = \bar{n}(\beta + \varphi(x))$, минимум φ реализуется на равномерном распределении мольных долей. Найденная точка $x^0 \in (0, 1)^k$ строгого минимума f на S определяет направление n^0 наискорейшего убывания целевой функции $g(n)$.

Теперь примем во внимание ограничение $A^T n = b$. Двигаясь по экстремальному лучу tn^0 ($t > 0$, $x_i^0 > 0$), пройдем в общем случае мимо допустимого множества D . Поэтому рассмотрим другие варианты направлений движения. Пусть n^1 , n^2 — решения задач линейного программирования (ЛП) $\bar{n} \rightarrow \min$, $\bar{n} \rightarrow \max$, $n \in D$. Следовательно, известен диапазон значений общего количества молей $\bar{n} = \|n\|$. Для решения задачи n_* имеем оценку $\bar{n}_* \in [\bar{n}_{\min}, \bar{n}_{\max}]$, $\bar{n}_{\min} \equiv \bar{n}^1$, $\bar{n}_{\max} \equiv \bar{n}^2$, $0 < \bar{n}^1 \leq \bar{n}^2 < +\infty$. Двигаясь вдоль направлений, в точку n^1 попадаем за минимальное время $t = \bar{n}$,

в точку n^2 — за максимальное. Обратимся к структуре целевой функции: $g(n) = \bar{n}f(x)$. Пусть формально x — фиксированный векторный параметр, $f(x) < 0$. Тогда задача $g \rightarrow \min$ эквивалентна $\bar{n} \rightarrow \max$, $n \in D$. С другой стороны, в силу $A^T x = b/\bar{n}$ уменьшение \bar{n} ведет к росту компонент x . Это может оказаться предпочтительнее, поскольку $f(x) = c^T x + \varphi$, $c_i < 0$ (когда $|c_i|$ достаточно велики). Определим точку \tilde{n} минимума $g(n)$ на отрезке $[n^1, n^2] = \lambda n^2 + (1 - \lambda)n^1$, $\lambda \in [0, 1]$, и предварительно фиксируем направление $\tilde{n}^0 = \tilde{x}^0 = \tilde{n}/\|\tilde{n}\|$. Помимо n^1, n^2 следует рассмотреть точки $n^3, \dots, n^6 \in D$ экстремумов оценочных функций $L_0(n)$, $L^0(n)$. Поскольку $\varphi(n_*) \in [-\ln k, 0]$, то можно использовать и «промежуточные» функции $c^T n - \lambda_s \bar{n} \ln k$, $n \in D$, $\lambda_s \in (0, 1)$. Максимумы рассматриваем потому, что векторы из максимума в минимум в линейном приближении могут претендовать на направления спуска. Минимум из минимумов целевой функции $g(n)$ на невырожденных отрезках $[n^i, n^j]$ определяет направление $\tilde{n}^0 = d^0$ (не обязательно единственное).

Итак, имеем векторы n^0, d^0 ($f(n^0) \leq f(d^0) < 0$). На луче tn^0 целевая функция убывает максимально без учета $A^T n = b$. Второе направление позволяет попасть в D (при соответствующем значении $t = \|\tilde{n}\|$), но с меньшей, вообще говоря, скоростью убывания (по абсолютной величине). Можно выбирать и компромиссные направления: $h = \lambda n^0 + (1 - \lambda)d^0$, $\lambda \in [0, 1]$. Разумно также добавить равномерное направление $u^0 = (1/k, \dots, 1/k)^T$, которое минимизирует функцию $\varphi(x)$: $h = \lambda_1 n^0 + \lambda_2 d^0 + \lambda_3 u^0$, где $\lambda_i \geq 0$, $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1$. У векторов n^0, d^0 могут быть нулевые компоненты с равными номерами. Тогда заведомо игнорируются некоторые составляющие смеси. Чтобы выполнялось включение $h \in \mathbb{R}_+^k$ ($h_i > 0$), достаточно брать $\lambda_3 > 0$, воспринимая u^0 как стабилизатор: $0 < \lambda_3 \ll 1$.

Перейдем к построению итерационного алгоритма.

Первое приближение. Фиксируем направление $h \in S \cap \mathbb{R}_+^k$. Целесообразно начинать с предпочтения d^0 ($\lambda_2 \approx 1$) в выпуклой комбинации векторов n^0, d^0, u^0 . Двигаемся по лучу th , $t \geq 0$, t интерпретируем как время. Обозначим через $a^j \in \mathbb{Z}_0^k$ столбцы матрицы A : $\langle a^j, n \rangle = b_j$, $1 \leq j \leq m$. Угловые скобки означают скалярное произведение $\langle x, y \rangle = x_1 y_1 + \dots + x_k y_k$, $|\cdot| = \langle \cdot, \cdot \rangle^{1/2}$ — длина. Если подставить представление $n = th$ в ограничения, то равенств $t \langle a^j, h \rangle = b_j$ определяют моменты времени $t_j = b_j \langle a^j, h \rangle^{-1} > 0$, $1 \leq j \leq m$, при которых достигается материальный баланс по каждому элементу. Сначала воспользуемся методом наименьших квадратов:

$$\rho^2 \equiv m^{-1} \sum_{j=1}^m (t \langle a^j, h \rangle - b_j)^2 \rightarrow \min \Rightarrow t_0 \equiv t_{\min} = \langle Ab, h \rangle |A^T h|^{-2} > 0.$$

Значения c_j, b_j заданы приближенно, поэтому $n = t_0 h$ может оказаться приемлемым решением задачи при достаточно малом среднеквад-

тичном отклонении ρ . При необходимости жесткого соблюдения ограничений вектор n спроектируем ортогонально на линейное многообразие $\Lambda = \{z \in \mathbb{R}^k \mid A^\top z = b\}$: $p = n - A(A^\top A)^{-1}(A^\top n - b) = t_0 H + B$,

$$H \equiv h - A(A^\top A)^{-1}A^\top h, \quad B \equiv A(A^\top A)^{-1}b.$$

Здесь H — ортогональная проекция вектора h на $\Lambda_0 = \{z \in \mathbb{R}^k \mid A^\top z = 0\}$, B — перпендикуляр (см., например, [5]), являющийся решением системы $A^\top z = b$ с минимальной длиной. Если $p \in \mathbb{R}_*^k$, то $p \in D$ и можно за первое приближение принять $n_*^1 = p$. В общем случае, не исключая появления в результате вычислений компонент $p_j < 0$, дополнительно проектируем на неотрицательный ортант (переопределяем $p_j := 0$). Получаем вектор p^0 . Хотя при этом, строго говоря, $n_*^1 = p^0 \notin D$. Следует несколько раз повторить проектирования последовательно на многообразие Λ и ортант.

При более детальном рассмотрении действуем следующим образом. Проектируем движущуюся точку th ($t \geq 0$) ортогонально на линейное многообразие Λ : $p(t) = tH + B$. Для уточнения значений t учтем свойства матрицы материального баланса A . Сумма столбцов a^j есть вектор $a^+ > 0$ с положительными компонентами. Поэтому у вектора H есть отрицательные компоненты H_i : $\langle a^+, H \rangle = 0$. В силу $A^\top B = b$ имеются положительные компоненты B_j , в невырожденном случае $B > 0$. Векторное ограничение $p(t) \geq 0$ (неравенства вида $\alpha_i t \geq \beta_i$) даст отрезок $[t_1, t_2]$, на котором $p(t) \in D$. В качестве первого приближения n_*^1 берем точку минимума $g(p(t))$, $t \in [t_1, t_2]$. Отметим, что формально не исключено, что $\{t\}$ пусто. Но на текущем этапе алгоритма нет необходимости в строгом включении $p(t) \in D$ (тем более, что вычисления приближенные). В самом неблагоприятном случае останавливаемся на выборе $n_*^1 = p^0$.

Итерационный процесс. Вначале остановимся на раскрытии неопределенности $\alpha \ln \alpha$ ($\alpha \rightarrow +0$) численно. В оригинале [150] приводятся 6 знаков после запятой, т. е. точнее задачу решать не потребовалось. Условно считаем, что (в конкретной задаче) молярные доли $\alpha = x_i$ менее 10^{-7} представляют лишь теоретический интерес. Фиксируем соответствующее исчезающе малое по смыслу задачи $\varepsilon > 0$ (пусть $\varepsilon = 10^{-10}$). В вычислениях полагаем $\alpha \in (-\varepsilon, \varepsilon) \Rightarrow \alpha \ln \alpha = 0$. При необходимости можно взять отрезок сходящегося ряда для функции $\alpha \ln \alpha$, $\alpha \in [0, \varepsilon]$.

Следующий шаг — анализ ситуации $(\text{grad } g(n))_i = c_i + \ln x_i \rightarrow -\infty$, $x_i \rightarrow +0$. Образно говоря, алгоритму градиентного типа хочется шагнуть в этом направлении, но чтобы удержаться в рамках ограничений приходится умножать большие числа на малые с потерей точности вычислений и непредсказуемыми последствиями для сходимости (в практически важных задачах число переменных доходит до десятков). Если бы выпуклая

функция $g(n)$ допускала дифференцируемое продолжение в окрестность множества D , то можно было бы воспользоваться известным критерием оптимальности: $\min \langle \text{grad } g(n_*), n \rangle = \langle \text{grad } g(n_*), n_* \rangle$, $n \in D$ [5]. Для текущего s -го приближения $n_*^s \approx n_*$ находится решение $n = \tilde{n}_*^s$ задачи линейного программирования $\langle \text{grad } g(n_*^s), n \rangle \rightarrow \min$, $n \in D$. Если в точке n_*^s критерий оптимальности не выполняется, то вектор $\tilde{n}_*^s - n_*^s$ указывает направление строгого убывания целевой функции g и приближение n_*^{s+1} определяется минимумом g на отрезке $[n_*^s, \tilde{n}_*^s]$, причем $g(n_*^{s+1}) < g(n_*^s)$.

В рассматриваемой задаче неопределенность в правой части критерия оптимальности раскрывается в силу однородности целевой функции g : $\langle \text{grad } g(n), n \rangle = g(n)$. Ориентируясь на локальную линейную аппроксимацию $g(n) = c^\top n + \bar{n}\varphi(n) \approx c^\top n + \bar{n}\varphi(n_*^s)$ ($\varphi(0) = 0$, $\varphi(n) = \varphi(n/\bar{n}) = \varphi(x)$), рассмотрим задачу линейного программирования

$$L_s^-(n) = c^\top n + \bar{n}\varphi(n_*^s) = \sum_{i=1}^k [c_i + \varphi(n_*^s)]n_i \rightarrow \min, \quad n \in D.$$

По сравнению с задачей $L_s^+(n) = \langle \text{grad } g(n_*^s), n \rangle = \sum_{i=1}^k [c_i + \ln x_{*i}^s]n_i \rightarrow \min$ диапазон изменения коэффициентов линейной формы сужается с несобственного множества $[-\infty, c_i]$ до равномерной поправки $\varphi(n_*^s) \in [-\ln k, 0]$. Для хорошего первого приближения n_*^1 итерации на основе линейной аппроксимации L_s^- ($n_*^s \mapsto \tilde{n}_*^s \mapsto n_*^{s+1}$) могут привести к решению задачи.

Попытаемся расширить возможности аппроксимации, объединив невырожденность формы L_s^- с экстремальными свойствами L_s^+ . Ограничим множество возможных значений коэффициентов линейной формы, поставив барьер неограниченному росту нормы градиента. Для этого нужен масштаб скорости. Естественно воспользоваться двусторонней оценкой $L_0(n) \leq g(n) \leq L^0(n)$, $\text{grad } L_0 = c - \ln k$ (покомпонентно $c_i - \ln k$), $\text{grad } L^0 = c$. Логично фиксировать максимальную по абсолютной величине скорость убывания $V \equiv c_k - \ln k$ ($c_k = \min c_i < 0$) и не позволять недоминирующим компонентам двигаться существенно быстрее (локально, в линейном приближении). Чем меньше зазор между гиперплоскостями $(\max(L^0 - L_0) = \bar{n}_{\max} \ln k, n \in D)$, тем обоснованнее такое ограничение.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. При классической линеаризации (форма L_s^+) в слагаемых целевой функции $[c_i + \ln x_i]n_i$ текущее приближение используется для фиксации нелинейности, зависящей явно лишь от мольной доли (замена переменной x_i на значение x_{*i}^s). Будем придерживаться этой схемы, с той лишь разницей, что вследствие угрозы $\ln x_i \rightarrow -\infty$ будем сначала выделять функции $x_i \ln x_i$ (разрешимую особенность), оставляя n_i свободными переменными после подстановки x_{*i}^s вместо x_i . Формализуем приведенные наводящие соображения.

Определим вектор \tilde{c} , состоящий из коэффициентов линейной аппроксимирующей формы $L_s(n) = \tilde{c}^\top n$, алгоритмически. Предварительно обнуляем массив: $\tilde{c} = 0 \in \mathbb{R}^k$. Если $x_*^s = n_*^s/\bar{n}_*^s = e^i$ (вырожденное приближение смеси одной составляющей), то полагаем $\tilde{c} = c$, поскольку локально

$$g(n) = \bar{n}(c^\top x + \varphi(x)) \approx \bar{n}(c^\top x + \varphi(x_*^s)) = c^\top n.$$

При этом имеет место $L_s(n) = c^\top n = L_s^-(n) = L^0(n)$ — верхняя оценка $g(n)$. Классическая форма L_s^+ не имеет смысла ($\ln = -\infty$). Далее считаем, что среди мольных долей нет единичных значений $x_{*i}^s = 1$.

Шаг 1. Рассмотрим первое слагаемое в функции $g(n)$, явно выделив разрешимую особенность: $n_1(c_1 + \ln x_1) = n_1 c_1 + \bar{n} x_1 \ln x_1$, $x_1 = n_1/\bar{n}$, $\bar{n} = n_1 + \dots + n_k$. Если в каждом слагаемом $g(n)$ заменять x_i на x_{*i}^s , то в сумме получим линейную форму $L_s^-(n)$ с достаточно узким диапазоном значений коэффициентов (отрезки $[c_i - \ln k, c_i]$). Задача состоит в расширении этого диапазона, но не до несобственных множеств $[-\infty, c_i]$ как в аппроксимации $L_s^+(n)$: $L_s^+(n) = \langle \text{grad } g(n_*^s), n \rangle$, $(\text{grad } g)_i = c_i + \ln x_{*i}^s \in [-\infty, c_i]$. Если $x_{*1}^s = 0 (< \varepsilon)$, то в правой части тождества $n_1(c_1 + \ln x_1) = n_1 c_1 + \bar{n} x_1 \ln x_1$ осуществляем подстановку значения x_{*1}^s текущего приближения в особенность $x_1 \ln x_1$ вместо переменной x_1 . В силу $x_{*1}^s \ln x_{*1}^s = 0$ в форме $L_s(n) = \tilde{c}^\top n$ полагаем коэффициент при n_1 равным $\tilde{c}_1 = c_1$. Пусть $x_{*1}^s > 0 (> \varepsilon)$. Если выполняется неравенство

$$\xi_1 \equiv V(c_1 + \ln x_{*1}^s)^{-1} \geq 1 \Leftrightarrow (\text{grad } g(n_*^s))_1 \geq V, \quad V \equiv c_k - \ln k < 0,$$

то присваиваем $\tilde{c}_1 := c_1 + \ln x_{*1}^s$ (как и в L_s^+). Выполнение неравенства означает, что первая компонента градиента по абсолютной величине не превышает заданного порога скорости $|V|$, определенного потенциально доминирующим компонентом смеси. Остается рассмотреть случай $\xi_1 \in (0, 1)$. При $\xi_1 = +0$ ($x_{*1}^s = +0$) и $\xi_1 = 1$ значения коэффициента \tilde{c}_1 уже определены: это c_1 и V . Поэтому естественно потребовать выполнения предельных переходов $x_{*1}^s \rightarrow +0 \Rightarrow \tilde{c}_1 \rightarrow c_1$, $\xi_1 \rightarrow 1 - 0 \Rightarrow \tilde{c}_1 \rightarrow V$. В тождество

$$n_1(c_1 + \ln x_1) = \varsigma n_1(c_1 + \ln x_1) + (1 - \varsigma)(n_1 c_1 + \bar{n} x_1 \ln x_1)$$

подставим значения $\varsigma = \xi_1^2$, $x_1 = x_{*1}^s$. В правой части получаем выражение

$$\xi_1 V n_1 + (1 - \xi_1^2)(n_1 c_1 + \bar{n} x_{*1}^s \ln x_{*1}^s).$$

Параметр ς выбран именно для согласования при указанных предельных переходах (для достижения этих целей допустимы и варианты $\varsigma = \xi_1^{1+\nu_1}$, $\nu_1 > 0$). При переменной n_1 фиксируем множитель

$$\tilde{c}_1 = \xi_1 V + (1 - \xi_1^2)(c_1 + x_{*1}^s \ln x_{*1}^s).$$

Требование выполнено. Дополнительно из-за множителя $\bar{n} = n_1 + \dots + n_k$ следует для $j = 2, \dots, k$ переопределить значения (до шага 1 $\tilde{c}_j = 0$)

$$\tilde{c}_j := \tilde{c}_j + (1 - \varsigma)x_{*1}^s \ln x_{*1}^s = (1 - \varsigma)x_{*1}^s \ln x_{*1}^s.$$

Шаг 2. Переходим к слагаемому $n_2(c_2 + \ln x_2) = n_2c_2 + \bar{n}x_2 \ln x_2$. Если $x_{*2}^s = 0$, то в силу $x_{*2}^s \ln x_{*2}^s = 0$ к определенному на шаге 1 значению \tilde{c}_2 добавляем величину c_2 : $\tilde{c}_2 := \tilde{c}_2 + c_2$. Пусть $x_{*2}^s > 0$. Если выполняется $\xi_2 \equiv V/(c_2 + \ln x_{*2}^s) \geq 1$ (скорость убывания медленнее принятого порога), то добавляем к \tilde{c}_2 (на шаге 1) число $c_2 + \ln x_{*2}^s$ в соответствии с левой частью равенства. Остается рассмотреть случай $\xi_2 \in (0, 1)$. В тождество

$$n_2(c_2 + \ln x_2) = \varsigma n_2(c_2 + \ln x_2) + (1 - \varsigma)(n_2c_2 + \bar{n}x_2 \ln x_2)$$

подставляем текущие значения $\varsigma = \xi_2^2$, $x_2 = x_{*2}^s$:

$$\xi_2 V n_2 + (1 - \xi_2^2)(n_2c_2 + \bar{n}x_{*2}^s \ln x_{*2}^s).$$

К значению \tilde{c}_2 (определенном на шаге 1) добавляем

$$\Delta \tilde{c}_2 = \xi_2 V + (1 - \xi_2^2)(c_2 + x_{*2}^s \ln x_{*2}^s)$$

. Кроме того, к \tilde{c}_1 и \tilde{c}_j ($j = 3, \dots, k$) добавляем число $(1 - \xi_2^2)x_{*2}^s \ln x_{*2}^s$. Отметим, что если на шаге 1 имеем $\tilde{c}_1 = c_1$ (как в верхней оценке $L^0(n)$), то отрицательная добавка $(1 - \xi_2^2)x_{*2}^s \ln x_{*2}^s$ «в нужном направлении». Аналогичные выкладки проводятся для варианта $\varsigma = \xi_2^{1+\nu_2}$, $\nu_2 > 0$.

Продолжая преобразование слагаемых $n_i(c_i + \ln x_i) = n_i c_i + \bar{n} x_i \ln x_i$ последовательно, сформируем вектор \tilde{c} и определим аппроксимирующую форму $L_s(n) = \tilde{c}^\top n$. Заметим, что помимо $L_s = L^0$ (когда найдется $x_{*i}^s = 1$) реализуется и нижняя оценка целевой функции g : $x_*^s = (1/k, \dots, 1/k)^\top \Rightarrow L_s = L_s^- = L_0$. Когда все $\xi_i \geq 1$ (принятый ориентир $|V|$ скорости убывания не превышен), то $L_s = L_s^+ = \langle \text{grad } g(n_*^s), n \rangle$. Неограниченный рост $|\tilde{c}_i|$ исключен, поскольку особенность $\alpha \ln \alpha$ выделена явно и ограничена. Формирование вектора \tilde{c} обобщенно можно считать регуляризацией $\text{grad } g$. Цель расширения множества линейных форм ($\{L_s^-\} \subset \{L_s\} \subset \{L_s^+\}$) достигнута (но формализм преобразований с $\alpha \ln \alpha$ не единственно возможный).

Далее переход от текущего приближения $n_*^s \approx n_*$ к следующему стандартен. Решение \tilde{n}_*^{s+1} задачи $L_s(n) = \tilde{c}^\top n \rightarrow \min$, $n \in D$, соединяем отрезком с вектором n_*^s . Приближение n_*^{s+1} определяется минимумом функции $g(\lambda \tilde{n}_*^{s+1} + (1 - \lambda)n_*^s)$, $\lambda \in [0, 1]$. Изложим некоторую модификацию: с учетом «кривизны» траектории $\{x_*^i\}$ целесообразно дополнительно рассмотреть отрезки, соединяющие \tilde{n}_*^{s+1} с $\arg \max L_s$ и, например, n_*^{s-1} . Остановимся

на следующем варианте. Находим минимумы m^1, m^2 целевой функции $g(n)$ на отрезках $[\arg \min L_s, \arg \max L_s]$, $[\arg \min L_s, n_*^s]$. Следующее приближение n_*^{s+1} выбираем как $\arg \min g(n)$, $n \in [m^1, m^2]$. Критерием остановки может служить выполнение равенства $\min L_s(n) = L_s(n_*^s)$, $n \in D$, или достижение заданной относительной погрешности:

$$\frac{g(n_*^{s+1}) - g(n_*^s)}{g_*^{+,-}} < \delta, \quad \frac{g(n_*^{s+1}) - g(n_*^s)}{g_*^- - g_*^+} < \delta.$$

Отметим, что если $n_*^{s+1} = m^1 \in [\arg \min L_s, \arg \max L_s] \subset D$ на некоторой итерации, то последующие приближения принадлежат D (без учета погрешностей вычислений). В любом случае движемся из n_*^s в направлении D , так что начального включения $n_*^1 \in D$ нет необходимости придерживаться слишком строго. Если при $n_*^s \notin D$ оказалось $n_*^{s+1} = n_*^s$, то сдвигаем n_*^s внутрь отрезка $[\arg \min L_s, n_*^s]$ (в сторону D , $\arg \min L_s \in D$) и повторяем цикл, либо переходим в допустимое множество D : $n_*^{s+1} = m^1$.

Квадратичное приближение. В случае большой размерности задачи можно наращивать влияние нелинейности методом продолжения по параметру: $\tau = \tau_1 > 0, \dots, \tau = 1$,

$$g(n, \tau) \equiv \sum_{i=1}^k (c_i n_i + \tau n_i \ln(n_i \bar{n}^{-1})) \rightarrow \min, \quad A^\top n = b, \quad n \in \mathbb{R}_*^k.$$

Целесообразна также следующая декомпозиция. Заметим, что $n \leftrightarrow \{\bar{n}, x\}$. Это позволяет перейти к формально скалярной экстремальной задаче $\bar{n}\psi(\bar{n}) \rightarrow \min$, $\bar{n} \in [\bar{n}_{\min}, \bar{n}_{\max}]$. Здесь значения функции $\psi(\bar{n})$ заданы алгоритмически как решения следующей выпуклой задачи сепарабельного программирования с параметром \bar{n} :

$$f(x) = c^\top x + \varphi(x) \rightarrow \min, \quad A^\top x = b\bar{n}^{-1}, \quad x_1 + \dots + x_k = 1, \quad x_i \geq 0.$$

График функции $y(\alpha) = \alpha \ln \alpha$ «похож» на параболу. Так что в зависимости от приближения n_*^s слагаемые $x_i \ln x_i$ в функции $\varphi(x)$ аппроксимируются параболлами: если компонента вектора n_*^s «не слишком близка» к граничным точкам отрезка $[0, 1]$, то по трем точкам, иначе используем информацию $y(1/e) = -1/e$, $y'(1/e) = 0$. Промежуточное приближение \tilde{n}_*^{s+1} определяется приближенным решением задачи сепарабельного квадратичного программирования с последующими итерациями проектирования на линейное многообразие Λ и неотрицательный ортант.

Многофазная задача. Принципиальных изменений схема вычислений не претерпевает. Целевая функция аддитивна: $n = (n^{(1)\top}, \dots, n^{(r)\top})^\top$, $g(n) = g^{(1)}(n^{(1)}) + \dots + g^{(r)}(n^{(r)})$. Если j -я фаза однокомпонентна, то формально полагаем $x^{(j)} = 1$, $h^{(j)} = 1$, скалярная переменная $n^{(j)}$ входит в

общую целевую функцию $g(n)$ линейно. Но, подчеркнем, при формировании распределения мольных долей внутри каждой фазы будут участвовать все компоненты вектора n . Основная проблема — размерность задачи.

Пусть имеется приближенное решение n многофазной задачи, полученное применением представленного алгоритма на основе корректировки линейных аппроксимаций. Основной целью этого алгоритма теперь считаем определение общей суммы молей смеси $\bar{n} = \bar{n}^{(1)} + \dots + \bar{n}^{(r)}$. Векторная составляющая $n^{(i)}$ текущего приближения позволяет «вырезать» из ограничения $A^T n = b$ соответствующую часть $A^{T(i)} n^{(i)} = b^{(i)}$. Если среди компонент $b_j^{(i)}$ есть нулевые, то понижаем размерность подзадачи, удаляя j -ю строку и столбцы с ненулевыми $A_{js}^{T(i)}$. Делим на $\bar{n}^{(i)}$ (фиксированное число) и «раскрепощаем» мольные доли. Далее перераспределяем мольные доли в рамках каждой многокомпонентной фазы в соответствии с сепарабельным квадратичным алгоритмом. Получаем новое приближение n (комбинированный итерационный алгоритм линейной аппроксимации «в целом» и квадратичной аппроксимации «внутри» многокомпонентных фаз).

Пример. В качестве примера рассмотрим задачу из [150], решение которой известно. Исходные данные представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Исходные данные

i	Компоненты	G^0/RT	H, a_{i1}	N, a_{i2}	O, a_{i3}
1	H	−10.021	1	0	0
2	H ₂	−21.096	2	0	0
3	H ₂ O	−37.986	2	0	1
4	N	−9.846	0	1	0
5	N ₂	−28.653	0	2	0
6	NH	−18.918	1	1	0
7	NO	−28.032	0	1	1
8	O	−14.640	0	0	1
9	O ₂	−30.594	0	0	2
10	OH	−26.111	1	0	1
$\ln P = 3.932, \quad b_j$			2	1	1

Третья составляющая смеси (H₂O) является сильно доминирующей: направление $n^0 = x^0$ ($x_1^0 + \dots + x_k^0 = 1$) наискорейшего убывания целевой функции $g(n)$ без учета ограничений $A^T n = b$ имеет третью компоненту 0.999 (ограничимся тремя цифрами после запятой). Минимумы линейных функций \bar{n}, L_0, L^0 достигаются в точке n^1 (третья компонента 1, пятая 0.5, нули не упоминаем), максимумы — в точке n^2 (первая компонента 2, четвертая 1, восьмая 1). Получаем предварительные грубые оцен-

ки: $\bar{n}_* \in [\bar{n}_{\min}, \bar{n}_{\max}] = [1.5, 4]$, $g_* \in [g_*^-, g_*^+] = [-49.868, -46.414]$. Минимум функции $g(n)$ на отрезке $[n^1, n^2]$ равен -47.41 и достигается на векторе $(0.002, 0, 0.989, 0.01, 0.495, 0, 0, 0.01, 0, 0)$, нормируя который, получаем d^0 . Выберем направление спуска $h = \lambda_1 n^0 + \lambda_2 d^0 + \lambda_3 u^0$, отдавая предпочтение d^0 (например, $\lambda_1 = \lambda_3 = 1/30$). Метод наименьших квадратов дает $t_0 = 1.53$, причем среднеквадратичная невязка достаточно мала: $\rho = 0.025$. Проекция $t_0 h$ на линейное многообразие $\Lambda = \{z \in R^k | A^T z = b\}$ равна $p = (0.02, 0.004, 0.978, 0.02, 0.48, 0.01, 0.008, 0.01, 0, 0.002)$ и $g(p) = -47.434$. Уточнение (на отрезке $[t_1, t_2]$) приводит к первому приближению $n_*^1 = (0.03, 0.026, 0.935, 0.027, 0.462, 0.029, 0.02, 0.015, 0.007, 0.017)$, $g(n_*^1) = -47.466$. Первая итерация дает уточнение $g_* \approx -47.66$. Установившийся результат с точностью до тысячных: $n_* \approx (0.04, 0.148, 0.783, 0.0015, 0.485, 0.002, 0.028, 0.018, 0.0375, 0.097)$, $g_* \approx -47.76$.

Замечания. 1. Задачи малой размерности достаточно хорошо изучены и допускают наглядную интерпретацию в форме графиков и диаграмм. Изложенный алгоритм нацелен на задачи большой размерности. Причем на тот случай, встречающийся на практике, когда особенность задачи из-за наличия малых мольных долей (в том числе и в промежуточных подзадачах) становится существенной при большом объеме приближенных вычислений. При этом с учетом однородности целевой функции и линейных ограничений следует предварительно нормировать задачу ($n \rightarrow \nu n$) с тем, чтобы, поделив на $\nu = \min b_i$, прийти к диапазону молей химических элементов ($\min b_i = 1$), когда легче понять, что следует принять за «нуль». Конечно, точность вычислений и результата следует согласовать с точностью входных данных, но этот вопрос представляется труднообозримым.

2. Пусть есть $c_j > 0$. Тогда представим целевую функцию в форме

$$g(n) = \bar{n}\beta + g_0(n), \quad g_0(n) \equiv \bar{n}f_0(x), \quad f_0(x) \equiv c_0^T x + \varphi(x), \quad c_{0i} < 0, \quad \beta > \max c_j.$$

Далее ищем направление наискорейшего убывания функции g_0 как и выше.

3. Помимо направлений спуска h , регулируемые параметрами являются порог скорости убывания V (или даже пороги V_i для каждой компоненты), показатели $\nu_i > 0$ скоростей согласования предельных переходов ($\varsigma = \xi_i^{1+\nu_i}$) при построении аппроксимирующей линейной формы $L_s = \bar{c}^T n$.

4. Алгоритм не претендует на высокую скорость сходимости. Метод множителей Лагранжа не используется (возможно, это не недостаток). Предложенную схему вычислений можно реализовать как блок генерации начального приближения в алгоритмах более высокого порядка с целью избежать вырождения вдали от минимума.

Литература

Книги

- [1] Агошков В. И., Дубовский П. Б., Шутяев В. П. *Методы решения задач математической физики*. М.: Физматлит, 2002. 320 с.
- [2] Азбелев Н. В., Рахматуллина Л. Ф. *Введение в теорию функционально-дифференциальных уравнений*. М.: Наука, 1991. 280 с.
- [3] Алексеев В. М., Тихомиров В. М., Фомин С. В. *Оптимальное управление*. М.: Наука, 1979. 432 с.
- [4] Алифанов О. М., Артюхин Е. А., Румянцев С. В. *Экстремальные методы решения некорректных задач*. М.: Наука, 1988. 288 с.
- [5] Аттетков А. В., Галкин С. В., Зарубин В. С. *Методы оптимизации*. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2003.
- [6] Афанасьев В. Н., Колмановский В. Б., Носов В. Р. *Математическая теория конструирования систем управления*. М.: Высшая школа, 1989. 447 с.
- [7] Бесов О. В., Ильин В. П., Никольский С. М. *Интегральные представления функций и теоремы вложения*. М.: Наука, 1975. 480 с.
- [8] Бицадзе А. В. *Основы теории аналитических функций комплексного переменного*. М.: Наука, 1972. 264 с.
- [9] Бицадзе А. В. *Уравнения математической физики*. М.: Наука, 1982. 336 с.
- [10] Бокштейн Б. С. *Диффузия в металлах*. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- [11] Бохнер С., Мартин У. Т. *Функции многих комплексных переменных*. М.: ИЛ, 1951. 300 с.
- [12] Буслаев В. С. *Вариационное исчисление*. Л.: ЛГУ, 1980. 288 с.
- [13] Бутковский А. Г. *Методы управления системами с распределенными параметрами*. М.: Наука, 1975. 568 с.
- [14] Васильев Ф. П. *Численные методы решения экстремальных задач*. М.: Наука, 1980. 520 с.
- [15] Васильев Ф. П. *Методы решения экстремальных задач*. М.: Наука, 1981. 400 с.

- [16] *Взаимодействие водорода с металлами* / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [17] Власов Н. М., Федик И. И. *Тепловыделяющие элементы ядерных ракетных двигателей*. М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. 208 с.
- [18] *Водород в металлах* / Ред. Г. Алефельд и В. Фёлькль. М.: Мир, 1981. Т. 1. 506 с. Т. 2. 430 с.
- [19] *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение* / Ред. Д. Ю. Гамбург, Н. Ф. Дубовкин. М.: Химия, 1989. 672 с.
- [20] Вудраф Д., Делчар Т. *Современные методы исследования поверхности*. М.: Мир, 1989. 564 с.
- [21] Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. *Водород и несовершенства структуры металла*. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
- [22] Гельд П. В., Мохрачева Л. П. *Водород и физические свойства металлов и сплавов*. М.: Наука, 1985. 231 с.
- [23] *Гидридные системы. Справочник* / Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А., Левинский Ю. В. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
- [24] Егоров А. И. *Оптимальное управление тепловыми и диффузионными процессами*. М.: Наука, 1978. 464 с.
- [25] Егоров А. И. *Уравнения Риккати*. М.: Физматлит, 2001. 378 с.
- [26] Егоров А. И. *Основы теории управления*. М.: Физматлит, 2004. 504 с.
- [27] Жабко А. П., Харитонов В. Л. *Методы линейной алгебры в задачах управления*. СПб.: СПбГУ, 1992. 320 с.
- [28] Жидков Н. П. *Линейные аппроксимации функционалов*. М.: МГУ, 1977. 262 с.
- [29] Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д. *Элементы математической физики*. М.: Наука, 1973. 352 с.
- [30] Зубов В. И. *Лекции по теории управления*. М.: Наука, 1975. 495 с.
- [31] Зубов В. И. *Динамика управляемых систем*. М.: Высшая школа, 1982. 285 с.
- [32] Зубов В. И. *Теория уравнений управляемого движения*. Л.: ЛГУ, 1979. 288 с.
- [33] *Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования* / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. 697 с.
- [34] Иванов А. П., Кирич Н. Е. *Сопряженные задачи теории управления*. Л.: ЛГУ, 1988. 88 с.

- [35] Иванов В. К., Васин В. В., Танана В. П. *Теория линейных некорректных задач и ее приложения*. М.: Наука, 1978. 275 с.
- [36] Карпов И. К. *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*. Новосибирск: Наука, 1981.
- [37] Картан А. *Дифференциальное исчисление. Дифференциальные формы*. М.: Мир, 1971. 392 с.
- [38] Кирин Н. Е. *Методы последовательных оценок в задачах оптимизации управляемых систем*. Л.: ЛГУ, 1975. 159 с.
- [39] Кирин Н. Е., Исраилов И. *Оценочные системы в задачах теории управления*. Ташкент, 1990. 158 с.
- [40] Кирин Н. Е. *Методы оценивания и управления в динамических системах*. СПб.: СПбГУ, 1993. 308 с.
- [41] Кирьянен А. И. *Устойчивость систем с последствием и их приложения*. СПб.: СПбГУ, 1992. 94 с.
- [42] Клемент Ф., Хейманс Х., Ангенент С., и др. *Однопараметрические полугруппы*. М.: Мир, 1992. 352 с.
- [43] Коддингтон Э. А., Левинсон Н. *Теория обыкновенных дифференциальных уравнений*. М.: ИЛ, 1958. 474 с.
- [44] Колачев Б. А. *Водородная хрупкость металлов*. М., 1985. 217 с.
- [45] Колмановский В. Б., Носов В. Р. *Устойчивость и периодические режимы регулируемых систем с последствием*. М.: Наука, 1981. 448 с.
- [46] Красовский Н. Н. *Теория управления движением. Линейные системы*. М.: Наука, 1968. 476 с.
- [47] Красовский Н. Н. *Управление динамической системой. Задача о минимуме гарантированного результата*. М.: Наука, 1985. 510 с.
- [48] Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М. *Проблемы дегазации металлов*. М.: Наука, 1972. 324 с.
- [49] Куржанский А. Б. *Управление и наблюдение в условиях неопределенности*. М.: Наука, 1977. 393 с.
- [50] Ладыженская О. А. *Краевые задачи математической физики*. М.: Наука, 1973. 408 с.
- [51] Ланкастер П. *Теория матриц*. М.: Наука, 1982. 270 с.
- [52] Лебедев А. А., Герасюта Н. Ф. *Баллистика ракет*. М., 1970. 244 с.

- [53] Ли Э.Б., Маркус Л. *Основы теории оптимального управления*. М.: Наука, 1972. 576 с.
- [54] Луиджи Крокко, Чжен Синь-и. *Теория неустойчивости горения в жидкостных реактивных двигателях*. М.: ИЛ, 1958. 486 с.
- [55] Любов Б.Я. *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах*. М.: Наука, 1981. 296 с.
- [56] Мартинсон Л.К., Малов Ю.И. *Дифференциальные уравнения математической физики*. М.: Изд-во МГТУ, 2002. 368 с.
- [57] Марчук Г.И. *Сопряженные уравнения и анализ сложных систем*. М.: Наука, 1992. 336 с.
- [58] Мейрманов А.М. *Задача Стефана*. Новосибирск: Наука, 1986. 240 с.
- [59] Мирошник И.В., Никифоров В.О., Фрадков А.Л. *Нелинейное и адаптивное управление сложными динамическими системами*. СПб.: Наука, 2000. 549 с.
- [60] Михайлов В.П. *Дифференциальные уравнения в частных производных*. М.: Наука, 1983. 424 с.
- [61] Михлин С.Г. *Курс математической физики*. М.: Наука, 1968. 576 с.
- [62] Мышкис А.Д. *Линейно-дифференциальные уравнения с запаздывающим аргументом*. М.: Наука, 1972. 352 с.
- [63] Никайдо Х. *Выпуклые структуры и математическая экономика*. М.: Мир, 1972. 523 с.
- [64] Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*. М.: Химия, 1986. 288 с.
- [65] Ортега Дж., Рейнболдт В. *Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений*. М.: Мир, 1975. 560 с.
- [66] Осипов Ю.С., Васильев Ф.П., Потапов М.М. *Основы метода динамической регуляризации*. М.: МГУ, 1999. 238 с.
- [67] Первозванский А.А. *Курс теории автоматического управления*. М.: Наука, 1986. 616 с.
- [68] Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярмо С.С. *Проницаемость водорода через металлы*. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
- [69] Ректорис К. *Вариационные методы в математической физике и технике*. М.: Мир, 1985. 590 с.
- [70] Ройтенберг Я.Н. *Автоматическое управление*. М.: Наука, 1992. 576 с.

- [71] Самарский А. А., Гулин А. В. *Численные методы*. М.: Наука, 1989. 432 с.
- [72] Самарский А. А., Вабищевич П. Н. *Численные методы решения обратных задач математической физики*. М.: Едиториал УРСС, 2004. 480 с.
- [73] Смирнов Е. Я. *Стабилизация программных движений*. СПбГУ, 1997. 308 с.
- [74] *Справочник по теории автоматического управления* / Ред. А. А. Красовский. М.: Наука, 1987. 712 с.
- [75] Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. *Методы решения некорректных задач*. М.: Наука, 1979. 288 с.
- [76] Треногин В. А. *Функциональный анализ*. М.: Наука, 1980. 496 с.
- [77] Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с. Ч. 2. 360 с.
- [78] Федоренко Р. П. *Введение в вычислительную физику*. М.: МФТИ, 1994. 528 с.
- [79] Фомин В. Н., Фрадков А. Л., Якубович В. А. *Адаптивное управление динамическими объектами*. М.: Наука, 1981. 446 с.
- [80] Франк-Каменецкий Д. А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.: Наука, 1967. 492 с.
- [81] Хейл Дж. *Теория функционально-дифференциальных уравнений*. М.: Мир, 1984. 421 с.
- [82] Черноусько Ф. Л. *Оценивание фазового состояния динамических систем*. М.: Наука, 1988. 320 с.
- [83] Чирка Е. М. *Комплексные аналитические множества*. М.: Н., 1985. 270 с.
- [84] Шабат Б. В. *Введение в комплексный анализ*. М.: Наука, 1976. Т. 2. 400 с.
- [85] Шаповалов В. И. *Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых сплавов*. М.: Металлургия, 1982. 232 с.
- [86] Эсгольц Л. Э., Норкин С. Б. *Введение в теорию дифференциальных уравнений с отклоняющимся аргументом*. М.: Наука, 1971. 296 с.
- [87] Эрве М. *Функции многих комплексных переменных*. М.: Мир, 1965. 265 с.
- [88] Эткинс П. *Физическая химия*. М.: Мир, 1980. Т. 1. 584 с. Т. 2. 584 с.
- [89] Crank J. *The mathematics of diffusion*. Oxford Univ. Press, 1975. P. 421.
- [90] *The hydrogen economy: opportunities and challenges* / Eds. M. Ball and M. Wietschel. Cambridge University Press, 2009. P. 646.

- [91] Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer, 2009. P. 338.
- [92] *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage* / Ed M. Hirscher. Wiley-VCH, 2010. P. 353.

Статьи

- [93] Никольский М. С. *Идеально наблюдаемые системы* // ДАН СССР. 1970. Т. 191. № 6. С. 1224–1227.
- [94] Никольский М. С. *Об идеально наблюдаемых системах* // Дифференциальные уравнения. 1971. Т. 7. №4. С. 631–638.
- [95] Inoye Y. *On the observability of autonomous nonlinear systems* // Journal of Math. Analysis and Applications. 1977. Vol. 60. № 1. Pp. 236–247.
- [96] Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F. J., Wienhold P. *The rate of hydrogen release out of clean metallic surfaces* // Journal of Nuclear Materials. 1978. Vol. 76–77. Pp. 337–343.
- [97] Козеренко К. В. *О числе замеров* // ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 5. С. 1069–1071.
- [98] Метельский А. В. *Двойственность по Калману в теории управления динамическими дифференциально-разностными системами* // Автоматика и телемеханика. 1989. № 9. С. 81–90.
- [99] Старков К. Е. *Построение программ наблюдений для полиномиальных систем* // Автоматика и телемеханика. 1993. № 2. С. 91–100.
- [100] Старков К. Е. *Определение множества программ наблюдений, гарантирующих наблюдаемость нелинейной системы* // Автоматика и телемеханика. 1995. № 7. С. 32–42.
- [101] Емельянов С. В., Коровин С. К. *Наблюдатели и дифференциаторы выхода неопределенных систем* // Нелинейная динамика и управление. М.: Физматлит. 2002. Вып. 2. С. 5–22.
- [102] Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А. *Поверхностные процессы и проникновение водорода сквозь металлы* // Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. С. 177–206.
- [103] Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. *Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники* // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Вып. 1(1084). М., 1985. 66 с.

- [104] Бекман И. Н. *Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах* // Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. С. 143–176.
- [105] Габис И. Е., Курдюмов А. А., Тихонов Н. А. *Установка для проведения комплексных исследований по взаимодействию газов с металлами* // Вестник СПбГУ. 1993. Сер. 4. Вып. 2. С. 77–79.
- [106] Габис И. Е. *Перенос водорода через пленки графита, аморфного кремния и оксида никеля* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 209–215.
- [107] Габис И. Е. *Метод концентрационных импульсов для исследования транспорта водорода в твердых телах* // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. № 1. С. 99–103.
- [108] Заика Ю. В., Кирин Н. Е. *Сопряженные задачи идентификации динамических систем* // Дифференциальные уравнения. 1988. Т. 24. № 5. С. 770–776.
- [109] Заика Ю. В. *Вычисление фазовых переменных ЛА по результатам траекторных измерений* // Методы восстановления и анализа динамики управляемых процессов. М.: МО, 1988. Вып. 1. С. 57–71.
- [110] Заика Ю. В. *Дискретная стабилизация динамических систем с неполной обратной связью* // Вестник СПбГУ. 1992. Математика, механика, астрономия. Вып. 3. С. 24–31.
- [111] Заика Ю. В. *Задача наблюдаемости нелинейных систем* // В кн. Кирин Н. Е. Методы оценивания и управления в динамических системах. СПб.: СПбГУ, 1993. С. 85–143, 254–276.
- [112] Заика Ю. В. *Нули голоморфных функций и интегральные операторы наблюдения динамических систем* // Математический сборник. 1993. Т. 184. № 12. С. 65–86.
- [113] Заика Ю. В. *Оценки функционалов на решениях возмущаемых систем с запаздыванием по неполной обратной связи* // Известия АН. Теория и системы управления. 1995. № 1. С. 99–108.
- [114] Заика Ю. В. *Оценки функционалов на решениях возмущаемых систем с запаздыванием* // Вопросы механики и процессов управления. СПб.: СПбГУ, 1996. Вып. 17. С. 67–78.
- [115] Заика Ю. В., Габис И. Е. *Определение параметров водородопроницаемости металлов методом сопряженных уравнений* // Заводская лаборатория. 1996. № 1. С. 18–26.
- [116] Заика Ю. В. *Математическое обоснование модели диффузии с обратимым захватом и динамическими граничными условиями* // Труды Петрозаводского ун-та. 1996. Математика. Вып. 3. С. 44–78.

- [117] Заика Ю.В. *Разрешимость уравнений модели переноса газа сквозь мембраны с динамическими граничными условиями* // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1996. Т. 34. № 12. С. 108–120.
- [118] Заика Ю.В. *Идентификация модели водородопроницаемости металлов* // Журнал технической физики. 1998. Т. 68. № 11. С. 38–42.
- [119] Заика Ю.В. *Устойчивые дискретные программы наблюдений в аналитических динамических системах* // Математические заметки. 1999. Т. 66. № 2. С. 194–201.
- [120] Заика Ю.В. *Параметрическая идентификация модели переноса водорода сквозь двухслойные мембраны* // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 5. С. 32–40.
- [121] Заика Ю.В. *Идентификация модели переноса газа сквозь слоистые мембраны* // Обзорение прикладной и промышленной математики. 2000. Т. 7. № 1. С. 60–74.
- [122] Заика Ю.В. *Оценка параметров водородопроницаемости металлов методом концентрационных импульсов* // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 5. С. 23–32.
- [123] Заика Ю.В. *Параметрическая идентификация модели водородопроницаемости с динамическими граничными условиями* // Математическое моделирование. 2001. Т. 13. № 11. С. 69–87.
- [124] Заика Ю.В. *Интегральные операторы наблюдения нелинейных динамических систем* // Фундаментальная и прикладная математика. 2001. Т. 7. № 3. С. 735–760.
- [125] Заика Ю.В. *Определение параметров переноса водорода сквозь мембраны методом концентрационных импульсов* // Известия вузов. Физика. 2002. № 1. С. 81–87.
- [126] Заика Ю.В., Чернов И. А. *Моделирование динамики взаимодействия водорода с конструкционными материалами* // Обзорение прикладной и промышленной математики. 2003. Т. 10. Вып. 1. С. 11–24.
- [127] Попов В.В. *Повышение точности идентификации параметров модели водородопроницаемости* // Труды Петрозаводского ун-та. 2001. Прикладная математика и информатика. Вып. 10. С. 97–109.
- [128] Исаева В.И., Кустов Л.М. *Металлоорганические каркасы — новые материалы для хранения водорода* Российский химический журнал. 2006. № 6. С. 56–72.

- [129] Полянский А. М., Полянский В. А., Попов-Демин Д. Б., Козлов Е. А. *Новый измерительный комплекс для абсолютного определения содержания водорода в материалах водородной энергетики* // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 38. № 6. С. 29–31.
- [130] Полянский А. М., Полянский В. А., Яковлев Ю. А. *Методы определения энергий связи водорода в твердом теле, реализованные на базе анализатора водорода АВ-1* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: сборник докл. III Межд. конф. (СПб, 07.2007). Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2008. С. 346–353.
- [131] Заика Ю. В., Попов В. В., Габис И. Е. *Исследование водородопроницаемости методом концентрационных импульсов (математическое моделирование)* // Материаловедение. 2006. № 6. С. 2–9.
- [132] Габис И. Е., Войт А. П., Евард Е. А., Заика Ю. В., Чернов И. А. *Кинетика выделения водорода из порошков гидридов металлов* // Материаловедение. 2006. № 7. С. 43–47.
- [133] Заика Ю. В., Чернов И. А. *Краевая задача с динамическими граничными условиями и подвижной границей (кинетика дегидрирования)* // Математическое моделирование. 2004. Т. 16. № 4. С. 3–16.
- [134] Заика Ю. В., Родченкова Н. И. *Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования* // Математическое моделирование. 2006. Т. 18. № 4. С. 100–112.
- [135] Заика Ю. В., Родченкова Н. И. *Диффузионный пик ТДС-спектра дегидрирования: краевая задача с подвижными границами* // Математическое моделирование. 2008. Т. 20. № 11. С. 67–79.
- [136] Заика Ю. В., Костикова Е. К. *Разностная схема решения краевой задачи ТДС-дегазации с динамическими граничными условиями* // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия: естественные и технические науки. 2009. № 7(101). С. 65–68.
- [137] Индейцев Д. А., Осипова Е. В. *Водородное охрупчивание под действием нагрузки как фазовый переход первого рода* // Физика твердого тела. Т. 51. Вып. 9. С. 1790–1795.
- [138] Власов Н. М., Зазноба В. А. *Термодиффузия водорода в цирконии с учетом термонапряжений* // Журнал технической физики. Т. 79. Вып. 5. С. 49–53.
- [139] Заика Ю. В., Костикова Е. К. *Оценка параметров модели водородопроницаемости методом ТДС-дегазации* // Обзорение прикладной и промышленной математики. 2010. Т. 17. Вып. 4. С. 481–495.
- [140] Заика Ю. В., Борматова Е. П. *Параметрическая идентификация модели водородопроницаемости по временам запаздывания* // Журнал технической физики. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 31–39.

- [141] Родченкова Н. И., Заика Ю. В. *Численное моделирование десорбции водорода с цилиндрической поверхности* // Труды Карельского научного центра РАН. Петрозаводск, 2010. № 3. С. 72–82.
- [142] Родченкова Н. И., Костикова Е. К. *Разностная схема для краевой задачи водородопроницаемости при наличии дефекта защитного покрытия* // Труды Карельского научного центра РАН. Петрозаводск, 2011. № 5. С. 97–102.
- [143] Заика Ю. В., Костикова Е. К. *Моделирование водородопроницаемости сквозь дефект защитного покрытия* // Труды Карельского научного центра РАН. Петрозаводск, 2012. № 5. С. 22–32.
- [144] Заика Ю. В. *Алгоритм минимизации энергии Гиббса: расчет химического равновесия* // Вычислительные технологии. 2011. Т. 16. № 2. С. 45–54.
- [145] Castro F.J., Meyer G. *Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects* // Journal of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. Pp. 59–63.
- [146] Pisarev A., Shestakov V., Hayakawa R., Hatano Y., Watanabe K. *Gas-driven hydrogen permeation in the surface-limited regime* // Journal of Nuclear Materials. 2003. Vol. 320. Pp. 214–222.
- [147] Gabis I., Evard E., Voit A., Chernov I., Zaika Yu. *Kinetics of decomposition of erbium hydride* // J. of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. Pp. 353–357.
- [148] Lufrano J., Sofronis P., Birnbaum H.K. *Elastoplastically accommodated hydride formation and embrittlement* // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 1998. Vol. 46. Pp. 1497–1520.
- [149] Varias A.G., Massih A.R. *Hydride-induced embrittlement and fracture in metals-effect of stress and temperature distribution* // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2002. Vol. 50. Pp. 1469–1510.
- [150] White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. *Chemical equilibrium in complex mixtures* // The Journal of Chemical Physics. 1958. Vol. 28. № 5. Pp. 751–755.
- [151] Weber C.F. *Convergence of the equilibrium code SOLGASMIX* // Journal of Computational Physics. 1998. Vol. 145. P. 655–670.
- [152] Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Robinson J.A.J., Martin S.M. *MTDATA — Thermodynamic and phase equilibrium software from the National Physical Laboratory* // CALPHAD. 2002. Vol. 26. № 2. Pp. 229–271.
- [153] Vlasov N.M., Fedik I.I. *Hydrogen segregation in the area of threefold junctions of grain boundaries* // International Journal of Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. Pp. 921–926.

- [154] Zaika Yu. V., Chernov I. A. *Nonlinear dynamical boundary-value problem of hydrogen thermal desorption* // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences. 2003. N 23. Pp. 1447–1463.
- [155] Zaika Yu. V. *Integral observability operators of nonlinear dynamical systems* // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences. 2003. N 55. Pp. 3519–3538.
- [156] Zaika Yu. V. *Interval estimates of functionals in time-delay systems with uncertainty* // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences. 2003. N 56. Pp. 3573–3590.
- [157] Zaika Yu. V. *Identification of a hydrogen transfer model with dynamical boundary conditions* // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences. 2004. N 4. Pp. 195–216.
- [158] Popov V., Gabis I., Sidorov N., Zaika Yu. *Studying hydrogen permeability by method of concentration pulses* // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 404–406. № 12. Pp. 279–283.
- [159] Zaika Yu. V., Chernov I. A. *Modelling of TDS-spectra of dehydriding* // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Eds. T.N. Veziroglu et al.. Kluwer Acad. Publ.. 2004. Pp. 415–426.
- [160] Gabis I., Voit A., Evard E., Zaika Yu., Chernov I., Yartys V. *Kinetics of hydrogen desorption from powders of hydrides of metals* // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 404–406. № 12. Pp. 312–316.
- [161] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review* // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. Pp. 1121–1140.
- [162] Zaika Yu., Chernov I., Gabis I. *Modelling high-temperature TDS-Spectra peaks of metal-hydrogen systems* // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 404–406. Pp. 332–334.
- [163] Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. *TDS-spectra of hydride powder decomposition: modelling with size reduction effect* // NATO Security through Science, Series A, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Eds. B. Baranowski et al.. Springer. 2007. Pp. 619–631.
- [164] Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. *Modelling of diffusion TDS-spectrum peak of dehydriding with size reduction and heat absorption effects* // NATO Science for Peace and Security, Series C, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems / Eds. B. Baranowski et al.. Springer. 2008. Pp. 863–878.
- [165] Zaika Yu. V., Bormatova E. P. *Algorithms of parameters estimation of hydrogen permeability model* // NATO Science for Peace and Security, Series C, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems / Eds. B. Baranowski et al.. Springer. 2008. Pp. 403–414.

- [166] Chernov I. A., Bloch J., Gabis I. E. *Mathematical modelling of UH3 formation* // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. Pp. 5589–5595.
- [167] Indeitsev D. A., Semenov B. N. *About a model of structure-phase transformations under hydrogen influence* // Acta Mechanica. 2008. Vol. 195. Pp. 295–304.
- [168] Pisarev A. *Hydrogen gas-driven permeation through the membrane with asymmetric surface conditions* // Journal of Membrane Science. 2009. Vol. 335. Pp. 51–57.
- [169] Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. *Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding* // Applied Mathematical Modelling. Elsevier. 2009. Vol. 33. N 10. Pp. 3776–3791.
- [170] Hirscher M., Panella B., Schmitz B. *Metal-organic frameworks for hydrogen storage* Microporous and mesoporous materials. 2010. Vol. 129. Pp. 335–339.
- [171] Zaika Yu. V., Bormatova E. P. *Parametric identification of hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations* // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. Pp. 1295–1305.
- [172] Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V. *Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface* // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. Pp. 1239–1247.
- [173] Zajec B. *Hydrogen permeation barrier — Recognition of defective barrier film from transient permeation rate* // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. Pp. 7353–7361.
- [174] Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. *Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface* // Mathematical Modelling. Nova Sci. Publishers. New York, 2012. Pp. 269–302.
- [175] Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. *Hydrogen-solid boundary-value problems with free phase transition interface* // Advances in Mathematics Research. Vol. 15. Nova Sci. Publishers. New York, 2012. Pp 128–180.

Научное издание

Заика Юрий Васильевич

**Интегральные операторы прогнозирования
и идентификация моделей водородопроницаемости**

Утверждено к печати Ученым советом
Института прикладных математических исследований
Карельского научного центра РАН

Подписано в печать 1.07.2013.
Формат 70×100 1/16. Гарнитура Times.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 40,7. Уч.-изд. л. 35.
Тираж 250 экз. Изд. № 389. Заказ № 138.

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
185 003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50